ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 DÉCEMBRE 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — *Caractères principaux des spectres de lignes et de bandes. Considérations sur les origines de ces deux spectres.* Note de M. H. DESLANDRES.

« Les gaz illuminés ont deux modes vibratoires essentiellement distincts, qui ont été décelés par l'analyse spectrale et correspondent aux spectres de lignes et de bandes. La présente Note expose les caractères principaux des deux classes de spectres, et quelques remarques critiques ou nouvelles sur leur origine probable. La question est particulièrement intéressante avec les corps simples qui, comme l'azote, ont à la fois un spectre de lignes et un spectre de bandes.

» La distinction entre les deux classes de spectres a été faite au début de l'analyse spectrale, avec de faibles appareils et par de simples différences d'aspect. Plus tard, elle a paru superficielle, lorsque l'emploi d'appareils puissants a montré que les bandes se résolvent aussi en lignes ou raies fines. Mais ensuite l'étude complète des spectres de bandes a révélé des différences profondes avec les spectres de lignes, et actuellement la distinction apparaît bien tranchée et appuyée sur des faits précis.

» J'ai contribué à ce dernier résultat par les recherches poursuivies sur les spectres de bandes de 1884 à 1890 et, dans une Note des *Comptes rendus* (t. CX, 1890, p. 741), j'ai résumé les points communs et les différences caractéristiques des deux spectres; mais, depuis, le fossé qui les sépare s'est encore agrandi.

» Les deux spectres ont une propriété commune importante : ils sont formés l'un et l'autre par la répétition de groupements de raies sem-

blables, tels que doublets, triplets, quadruplets, etc. (Mascart, Liveing et Dewar, Cornu, Deslandres); mais leurs différences sont fortes et nombreuses. Ainsi : 1° dans les spectres de lignes, la répétition des groupements est réglée par une fonction de la forme $N = A - \frac{B}{(m+k)^2}$ (Balmer, Rydberg, Kayser et Runge), et dans une bande par la fonction $N = A + B(m+k)^2$ (Deslandres), N étant le nombre de vibrations; A, B, k des constantes et m un nombre entier; 2° le spectre de bandes a plusieurs bandes et l'ensemble des raies est donné par une fonction de la forme $N = f(n^2p^2) \times m^2 + Bn^2 + \varphi(p^2)$ à trois paramètres indépendants m, n, p qui prennent les valeurs des nombres entiers (Deslandres). Le spectre de bandes est assimilable à une Table à trois entrées, le spectre de lignes à une Table d'une seule entrée; 3° lorsque la pression des gaz augmente, les raies du spectre de lignes sont déplacées vers le rouge, mais non les raies des bandes (Humphreys et Mohler); 4° dans un champ magnétique intense, les raies du spectre de lignes sont divisées en composantes multiples (Lorentz et Zeeman); dans les mêmes conditions, les raies des bandes ne sont pas modifiées (Becquerel et Deslandres, Runge).

» La cause de ces différences caractéristiques est difficile à discerner, car elle est liée à la nature intime de la matière qui nous est inconnue.

» Les recherches antérieures sur la question sont nombreuses, et l'on peut citer les noms de Mitscherlich, Diacon, Plucker, Hittorf, Wullner, Angström, Thalen, Gouy, Lockyer. Elles ont conduit à l'opinion suivante, généralement admise : les spectres de lignes sont dus aux corps simples, aux atomes proprement dits, et les spectres de bandes, aux corps composés, à de véritables molécules. Ces derniers, en effet, se montrent aux températures basses avec une excitation électrique ou chimique faible. Si l'on augmente la température ou l'excitation électrique, il y a dissociation, et le spectre de lignes peut seul subsister. Dans le cas des corps simples qui donnent à la fois les deux spectres, les bandes sont attribuées à une modification allotropique du corps, comparable à l'ozone.

» En 1886, j'ai porté la recherche sur un terrain tout nouveau en signalant et interprétant les différences exposées plus haut dans la structure générale des deux spectres. Le spectre de bandes, qui est représentable par une fonction de trois paramètres indépendants, est analogue à l'ensemble des sons émis par un corps solide qui vibre de la façon la plus générale, suivant les trois dimensions de l'espace. Ce problème du corps sonore, et tous les problèmes similaires de variations périodiques, con-

duisent aussi à une fonction de trois paramètres, lesquels correspondent aux trois dimensions de l'espace. Aussi ai-je ajouté : Dans le spectre de bandes, tout se passe comme si l'atome était un petit corps solide vibrant dans tous les sens de la façon la plus générale; de plus, le nombre et la disposition des atomes dans la molécule doivent correspondre au nombre et à la disposition des raies qui forment le groupement (doublets, triplets dont la répétition forme les spectres. D'autre part, le spectre de lignes est comparable aux sons d'une corde ou d'un corps qui vibre dans une seule direction.

» Ces différences s'accordent mal avec l'opinion qui rapporte les spectres de bandes aux molécules et les spectres de lignes aux atomes; car on ne voit pas pourquoi la molécule aurait une vibration plus générale que l'atome. Aussi, dans le cas de l'azote, qui donne plusieurs spectres de bandes distincts, et en plus un spectre de lignes, ai-je attribué les spectres de bandes aussi bien à l'atome qu'à la molécule. Le spectre de bandes du pôle négatif, formé par la répétition de raies simples, serait dû à l'atome, et les spectres de bandes du pôle positif, formés par des groupements plus complexes, ont été rapportés à des molécules (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 375; t. CIV, p. 972; t. CX, p. 748 et même Tome, p. 457).

» Le spectre de lignes, d'autre part, est évidemment un mode vibratoire différent et moins général. Il se substitue au précédent, avec l'azote en particulier, d'une manière progressive. J'ai étudié le phénomène avec une bobine de Ruhmkorff et un tube à vide muni d'électrodes d'aluminium. On a les bandes, lorsque les pôles de la bobine sont reliés au tube spectral sans addition d'un condensateur. L'étincelle se divise alors en deux parties de couleur différente, qui sont la gaine autour de la cathode et la partie positive. Chacune émet toutes les bandes, les bandes dites *positives* étant les plus fortes du côté positif, les bandes dites *négatives* étant plus intenses autour de la cathode. De plus, la gaine négative émet aussi les spectres de lignes de l'azote et de l'aluminium, mais faibles et dans le voisinage immédiat de la cathode. Je ne sais si le fait a été déjà signalé, mais il est net ([1]).

» Si, ensuite, on ajoute un condensateur de capacité croissante, le

---

([1]) La bobine de Ruhmkorff, employée pour produire l'étincelle, est un appareil complexe; il serait bon de vérifier si la machine électrique, plus simple, donne le même résultat. J'aurais fait l'expérience, si l'Observatoire de Meudon possédait une machine électrique.

spectre de lignes se montre dans la partie positive et croît peu à peu aux dépens des bandes qui, finalement, disparaissent; en même temps, la gaine négative s'évanouit ou diminue beaucoup.

» En résumé, les deux spectres peuvent apparaître en même temps, mais le spectre de lignes correspond à une intensité plus grande du courant qui produit l'étincelle; il subsiste seul lorsque ce courant atteint une certaine valeur. Quant aux modifications intimes qui accompagnent la variation spectrale, elles restent toujours très obscures.

» Or, récemment, la nature des spectres de lignes a été éclairée d'une vive lumière par la théorie des électrons de Lorentz et les expériences de Zeeman. En admettant simplement une charge électrique constante portée par les dernières particules de la matière, appelées *électrons*, Lorentz explique la plupart des phénomènes optiques et électriques. La vibration lumineuse est due au mouvement de l'électron autour d'un centre qui l'attire proportionnellement à la distance. Si un champ magnétique intervient, d'après la théorie, une vibration simple se divise en trois vibrations distinctes. Or, ce résultat a été vérifié par Zeeman et s'applique exactement à la plupart des raies des spectres de lignes. De plus, les mesures sur l'effet Zeeman et plusieurs autres sur les rayons cathodiques et les rayons Becquerel s'accordent sur le point suivant : l'électron a une charge (négative) égale à celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse, mais a une masse environ mille fois plus faible.

» On est alors conduit à considérer les atomes chimiques comme formés par l'agglomération d'électrons positifs et négatifs, ces derniers étant les plus mobiles. Si l'on ajoute ou retranche un électron négatif, on a les ions positifs ou négatifs, si souvent invoqués dans ces dernières années. Ces théories, qui expliquent un grand nombre de faits jusqu'alors non reliés entre eux, sont très dignes d'attention.

» Dans cet ordre d'idées, le spectre de lignes a été attribué assez logiquement au mouvement de l'électron négatif autour de l'ion positif; car, bien que la théorie n'explique pas tous les effets du champ magnétique, l'action d'une charge négative paraît indiscutable, et il est naturel de choisir comme centre d'attraction l'ion positif, bien qu'alors la loi d'attraction de Lorentz (attraction proportionnelle à la distance) apparaisse *a priori* singulière.

» D'autre part, comment explique-t-on le spectre de bandes? Dans le *Traité de Spectroscopie* de Kaiser, qui est le plus récent et le plus complet sur la matière, Runge, qui a fait un Chapitre entier du Livre, attribue le

spectre de bandes aux mouvements de l'ion positif (T. II, p. 660), car la masse relativement beaucoup plus grande de l'ion positif explique bien l'insensibilité du spectre au champ magnétique. Cette opinion a été adoptée par la plupart des auteurs; or, à mon avis, elle est inadmissible, car l'ion positif et l'électron négatif qui tournent ensemble ont nécessairement le même spectre : c'est ainsi que les deux composantes d'une étoile double ont la même durée de révolution.

» L'ion positif, supposé nécessaire au spectre de lignes, peut intervenir simplement pour donner dans le champ magnétique deux nouvelles raies composantes, environ mille fois plus rapprochées que les composantes ordinaires de l'effet Zeeman. La recherche de ces nouvelles composantes est même proposée aux observateurs qui, plus favorisés que moi, ont à leur disposition un fort électro-aimant et des spectroscopes extrêmement puissants, tels que l'appareil à échelons de Michelson ou l'interféromètre de Pérot et Fabry. Si l'on choisit une raie intense, qui donne la division ordinaire, mais très forte, il semble possible d'obtenir les nouvelles raies et de vérifier leur liaison avec une charge positive.

» Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas nécessaire de faire intervenir des charges électriques pour la genèse du spectre de bandes [1]. Il est plus sage de conserver la conception première tirée de la loi de succession des raies. L'analogie avec l'ensemble des sons d'un petit corps solide qui vibre de la façon la plus générale conduit à attribuer les bandes non aux mouvements du centre de l'atome, comme le demande Runge, mais aux mouvements intérieurs de cet atome, ou à d'autres variations périodiques, mais intérieures. On peut d'ailleurs concevoir un atome formé d'électrons positifs et négatifs qui sont associés deux à deux de manière à se neutraliser, et cependant sont capables de donner naissance à des ondes lumineuses.

» Le courant électrique, qui, d'après la théorie de Lorentz, est formé par des électrons en mouvement, doit produire dans le gaz trois effets principaux, que je range dans l'ordre des intensités croissantes : 1° l'électron négatif, par ses chocs contre la molécule, provoque la vibration la

---

(1) L'insensibilité au champ magnétique a été reconnue d'abord pour les bandes de l'azote et du cyanogène par Becquerel et moi, ensuite pour les bandes du mercure par Runge, mais avec de simples spectroscopes à réseau. On n'a pas, à ma connaissance, employé les appareils interférentiels, plus puissants; il serait bon de le faire; et, dans ce cas, l'extincteur d'Hamy serait utile.

plus générale, qui est un spectre de bandes; 2° la molécule est décomposée en molécules plus simples et même en atomes qui donnent alors le spectre de bandes le plus simple [1], celui du pôle négatif (*voir* même Tome, p. 457); 3° l'électron négatif s'unit à l'atome pour l'émission d'un système d'ondes nouveau et plus restreint qui est le spectre de lignes. Ces distinctions s'accordent assez bien avec les expériences précédentes sur l'apparition des deux spectres.

» L'atome chimique interviendrait ainsi tout entier ou privé au plus d'un électron, pour la production des deux spectres. Mais peut-on se figurer des systèmes capables d'avoir à la fois deux modes vibratoires aussi différents? Le monde astronomique offre des exemples de systèmes semblables qui peuvent être un guide utile dans les recherches relatives à l'atome. On peut citer, en particulier, un amas d'étoiles soumises à la seule loi de la gravitation. Dans le cas simple d'un amas sphérique et homogène, l'attraction à l'intérieur est proportionnelle à la distance au centre, et toutes les étoiles ont la même période, qui correspond au spectre de lignes [2]. D'autre part, si l'on écarte de leurs positions une ou plusieurs étoiles, l'amas entier revient à son équilibre normal par des oscillations qui peuvent se produire dans tous les sens et être rapprochées du spectre de bandes.

» L'étude théorique d'amas plus complexes, et l'étude expérimentale des spectres eux-mêmes poursuivie avec des appareils plus puissants, pourraient conduire à une explication générale des phénomènes ou, tout au moins, à une théorie utile, capable de prévoir des faits nouveaux. »

---

(1) D'après ces idées et les résultats d'une Note précédente, le rayonnement cathodique pourrait servir à décomposer les gaz en leurs éléments, et même il conviendrait d'essayer l'action sur les gaz réputés corps simples. Ce rayonnement, par des dispositifs faciles à imaginer, serait rendu beaucoup plus intense que dans les tubes à vide employés d'ordinaire.

(2) L'électron négatif arrivant dans un atome constitué comme l'amas d'étoiles, participe au mouvement général des petites étoiles, étant attiré, comme suppose Lorentz, par une force proportionnelle à la distance; mais ses oscillations, probablement à cause des chocs, sont amorties rapidement. L'électron, pendant un temps très court, aurait le don d'extérioriser l'énergie interne et la période propre de l'atome.

SPECTROSCOPIE. — *Études spectroscopiques du sang faites au mont Blanc par M. le Dr* Henocque. Note de M. J. **Janssen**.

« L'année dernière, j'avais signalé au Dr Henocque, que la Science a si malheureusement perdu, l'intérêt d'études de spectroscopie du sang à diverses altitudes sur les flancs du mont Blanc.

» Le Dr Henocque avait un amour si grand de la Science et, en outre, il se sentait si bien préparé pour ces études qu'il accepta de suite ma proposition et pendant l'automne de 1902 il fit de remarquables observations dans le massif du mont Blanc, observations dont je demande à rendre compte à l'Académie.

» Ces observations portent sur le temps de réduction de l'oxyhémoglobine du sang en rapport avec la fatigue du sujet et l'élévation de la station, c'est-à-dire avec la rareté plus ou moins grande de l'air.

» Quant à l'appréciation du degré de cette réduction, elle est donnée par l'apparition et le degré d'intensité de bandes spéciales d'absorption dans le spectre donné par le sang du sujet, suivant la méthode créée par le Dr Henocque, et qui lui a servi dans ses belles investigations hémato-spectroscopiques. Car il n'est que juste de rappeler que c'est au Dr Henocque que la Biologie doit la méthode d'étude spectroscopique du sang pratiquée journellement aujourd'hui.

» Je viens de dire que la méthode due au Dr Henocque est basée sur l'examen spectroscopique du sang. Or, au début de ces études, pressentant tout le service que la Spectroscopie pouvait rendre ici, le Dr Henocque me demanda un instrument d'analyse spectrale d'une application facile. Je lui signalai le spectroscope à vision directe que j'avais imaginé, fait construire et présenté à l'Académie, instrument très maniable et qui permet, en effet, un examen aussi facile que rapide. Le Dr Henocque l'adopta immédiatement et en fit la base de la méthode si simple, si efficace que la Science lui doit, et dont on ne saurait trop lui faire honneur.

» Quant aux observations du mont Blanc, je dirai qu'elles ont pleinement confirmé ses prévisions et je déplore ici que la mort nous ait enlevé un savant aussi éminent que modeste et dévoué à la Science.

» Je rappelle encore que le Dr Henocque a écrit un Livre d'un haut intérêt sur la Spectroscopie du sang, Livre qui est aujourd'hui entre les mains de tous les physiologistes et les médecins. »

BOTANIQUE FOSSILE. — *Découverte de strobiles de* Sequoia *et de Pin dans le Portlandien des environs de Boulogne-sur-Mer.* Note de MM. **R. Zeiller** et **P. Fliche.**

« M. le Dr Sauvage, Conservateur des Musées de Boulogne-sur-Mer, à qui nous adressons ici nos vifs remercîments, a bien voulu nous communiquer quelques fossiles végétaux du Portlandien moyen, faisant partie des collections qui lui sont confiées. Ces fossiles ont été recueillis aux environs de Boulogne-sur-Mer. Ce qui est déterminable comprend un *Cycadeoidea,* de très petite taille, qui nous semble nouveau, et des strobiles ou cônes de Conifères ; ceux-ci surtout sont dignes de fixer l'attention.

» L'un d'eux appartient certainement aux Cupressinées, entendues dans leur sens le plus large; une écaille, en effet, placée dans la région basilaire du strobile, a été complètement découverte par suite de la destruction de celles qui la recouvraient; elle est manifestement amincie en coin, du sommet très élargi à la base d'insertion. Le strobile est elliptique, aplati par compression, de taille faible, 24^{mm} de longueur sur 15^{mm} de largeur; les écussons sont de forme rhomboïdale, allongée transversalement, avec une dépression centrale très marquée; ils présentent une arête transversale, très nette vers les extrémités surtout. Tous ces caractères sont ceux des *Sequoia;* on voit aussi des rides transversales, allant des bords de l'écusson à la dépression centrale, un peu moins marquées cependant que chez les espèces vivantes, qui présentent d'ailleurs, le *S. gigantea* tout au moins, d'assez fortes différences sous ce rapport; il nous semble que, si cette atténuation des rides est un caractère spécifique, elle a été un peu exagérée par les incidents de la fossilisation.

» La présence du genre *Sequoia* dans le Portlandien présente un intérêt particulier; car, s'il a déjà été trouvé souvent à l'état fossile, il n'avait pas été rencontré, jusqu'à présent, d'une façon certaine, au-dessous de l'Infracrétacé; il avait bien été quelquefois présumé dans le Wealdien, mais sur des données qui étaient loin de commander la conviction. Cette origine relativement assez récente d'un type important, si manifestement étranger et en voie d'extinction dans la nature actuelle, ne laissait pas d'être un peu surprenante. La présence d'une espèce dans le Portlandien recule déjà sensiblement l'existence bien constatée du genre, et tendrait à justifier l'attribution qu'on lui a faite quelquefois des rameaux feuillés décrits sous le nom de *Sphenolepidium.*

» Deux autres cônes nous paraissent appartenir d'une façon certaine à des Abiétinées. L'un d'eux était très allongé; ce qui en reste mesure 86^{mm} de longueur; il est aplati par suite de compression, et sa plus grande largeur est de 23^{mm}; à l'état de vie, il était certainement à section circulaire; comme nous venons de le dire, il nous semble également certain, d'après la forme et la disposition des écailles, qu'il s'agit d'une Abiétinée. Les écailles étant toutes plus ou moins usées vers leur extrémité, la détermination du genre est plus indécise; cependant la dyssymétrie de la base du strobile, sa courbure en arc à grand rayon, nous font penser qu'il s'agit d'un *Pinus*, ce nom étant entendu dans son sens le plus strict; l'écusson ayant dû avoir fort peu de saillie, à en juger par la façon dont il s'est usé, même sur les écailles les mieux conservées, il est très probable que celui-ci appartient à la section des *Strobus*. Malgré l'imperfection de son état de conservation, ce fossile présente déjà de l'intérêt, étant donné le peu que nous savons jusqu'à présent sur les Abiétinées en général et sur le genre *Pinus* en particulier, antérieurement à l'Infracrétacé.

» Le troisième strobile de Boulogne est encore bien plus intéressant, parce que si, à raison même de son très bon état de conservation extérieure, on ne voit pas d'écaille découverte dans son ensemble, l'écusson, très bien conservé, présente une telle ressemblance avec ceux des Pins actuels que l'attribution à ce genre semble absolument certaine.

» Ce strobile est de petite taille pour un Pin, puisqu'il a 35^{mm} de longueur sur 25^{mm} de largeur dans son état d'aplatissement actuel, dû à la compression, comme pour le précédent; il est de contour sensiblement elliptique, un peu atténué cependant vers son sommet; il est nettement un peu dyssymétrique; les écussons, de forme rhomboïdale à grand axe transversal, sont très sensiblement renflés et présentent une arête transversale chez un grand nombre d'écailles très bien conservées; au centre, parfois légèrement déprimé, est un ombilic avec un mucron bien accusé, mais de petites dimensions, On voit que ce sont tous les caractères des Pins à deux et à trois feuilles; l'impression d'ensemble n'est pas sans rappeler, parmi les espèces européennes, un petit cône de Pin laricio. L'espèce est nouvelle, comme on pouvait s'y attendre; nous lui donnons le nom de M. le Dr Sauvage.

» Cette présence d'un strobile de Pin bien conservé dans le Portlandien moyen présente un grand intérêt, car, jusqu'à présent, l'existence du genre *Pinus* dans le Jurassique n'avait en sa faveur que des feuilles quinées du Spitzberg déterminées par Heer, et un fragment de strobile décrit par

Saporta sous le nom de *Pinus Cœmansi,* douteux comme origine et dont l'attribution au genre n'était pas sans donner aussi quelque prise au doute ([1]). Il était étonnant dès lors de le voir déjà assez largement représenté dans le Barrêmien de la Haute-Marne. Au point de vue de l'histoire du genre, le strobile de Boulogne donne lieu à une remarque intéressante : il n'appartient pas aux espèces qui, par la forme de leur écusson, se rapprochent des autres Abiétinées, celles à écailles non épaissies au sommet, dont le genre *Abies* fournit le type; il n'appartient en effet ni à la section des *Strobus,* ni à un type archaïque rencontré jusqu'à présent, pour la première fois, dans le Barrêmien et se terminant dans l'Albien où il présente son maximum de développement avec le *P. mammilifer* Sap.; c'est chez les groupes les plus évolués du genre dans la nature actuelle, les *Tæda* et les *Pinaster,* qu'il faut chercher ses analogues, et il est remarquable de constater la présence de ce type de strobiles aussi nettement caractérisé à un niveau relativement aussi ancien. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la suppression de l'hystérésis magnétique par un champ magnétique oscillant.* Note de M. **P. Duhem.**

« Sous ce titre, M. Maurain a présenté récemment à l'Académie une Note ([2]) fort intéressante, dans laquelle il vérifie et développe certaines vues de M. Tissot; il indique, en terminant cette Note, quelles sont les recherches auxquelles elle le conduit. Je voudrais, à ce propos, soumettre à l'Académie quelques indications au sujet des problèmes abordés par M. Ch. Maurain; ces indications se tirent d'une théorie des phénomènes d'hystérésis que j'ai développée en de nombreuses publications ([3]).

» En cette théorie, un rôle essentiel est joué par une ligne que j'ai nommée *ligne des états naturels;* tracée dans le plan où l'on prend pour

---

([1]) Nous ne parlons pas ici des quelques autres fossiles, cônes ou simples graines, du Jurassique ou même du Rhétien, qui ont été décrits sous ce même nom générique de *Pinus,* mais entendu dans le sens linnéen, et qui ne sauraient être rapportés avec quelque probabilité au genre *Pinus* proprement dit.

([2]) *Comptes rendus,* séance du 30 novembre 1903, t. CXXXVII, p. 914.

([3]) Voir notamment : *Mémoires in-4° de l'Académie de Belgique,* 1895, t. LIV; 1897, t. LVI; 1901, t. LXII. — *Zeitschrift für physikalische Chemie,* 1897, Bd. XXII; 1897, Bd. XXIII; 1899, Bd. XXVIII; 1899, Bd. XXXIII; 1900, Bd. XXXIV; 1901, Bd. XXXVII. — *Journal of physical Chemistry,* 1900, Vol. IV.

abscisses les valeurs $\mathcal{H}$ du champ magnétique et pour ordonnées les valeurs de l'intensité $\mathcal{M}$ de l'aimantation, elle passe par l'origine des coordonnées et est symétrique par rapport à ce point.

» I. Lorsque le champ magnétique $\mathcal{H}$, au lieu d'être maintenu rigoureusement invariable, subit des variations petites et nombreuses autour d'une valeur invariable $\mathcal{H}_0$, l'intensité d'aimantation tend vers une valeur $\mathcal{M}_0$; $\mathcal{M}_0$ est l'ordonnée du point qui, sur la *lignè des états naturels,* a pour abscisse $\mathcal{H}_0$. Cette valeur une fois atteinte, les petites variations du champ magnétique autour de la valeur $\mathcal{H}_0$ n'imposent plns à l'intensité d'aimantation que de petites oscillations autour de la valeur $\mathcal{M}_0$.

» II. Si l'on maintient invariable le champ magnétique $\mathcal{H}_0$, mais si la température éprouve des oscillations petites et fréquentes autour d'une valeur invariable; ou bien encore, si l'aimant est soumis à des secousses mécaniques petites et nombreuses, l'aimantation tend, comme dans le cas précédent, vers la valeur $\mathcal{M}_0$ qui, une fois atteinte, demeure stable.

» La première de ces deux propositions suppose que le champ magnétique ne varie qu'avec une très petite vitesse; c'est, en effet, une proposition de *Statique;* l'étude des oscillations magnétiques rapides exigeait que l'on posât les principes d'une *Dynamique* des systèmes affectés d'hystérésis.

» Nous avons posé ces principes en un Mémoire [1] présenté à la classe des Sciences de l'Académie de Belgique, le 7 mai 1901, et nous les avons tout particulièrement appliqués à l'aimantation déterminée par un champ magnétique de direction constante, mais dont l'intensité varie avec une vitesse notable; ils nous semblent donner une représentation très complète et très simple des phénomènes constatés par divers expérimentateurs, notamment par M. Ch. Maurain, au cours de sa thèse de doctorat, et par M. Max Wien.

» Parmi les questions que nous avons examinées se trouve celle-ci [2] :

» Un champ magnétique subissant une oscillation double et *symétrique* entre deux valeurs *finies* $-\eta$ et $+\eta$, on demande quelle est la forme limite de l'effet qu'il produit lorsque la durée d'oscillation tend vers o. On trouve que ce cycle magnétique, décrit très *rapidement* entre deux valeurs *finies*, équivaut à un cycle magnétique décrit *lentement* entre deux valeurs *infiniment petites*, c'est-à-dire qu'il n'aimante pas le fer. C'est, en effet, une

---

(1) *Sur les déformations permanentes et l'hystérésis;* septième Mémoire : *Hystérésis et viscosité* (Mémoires in-4° de l'Académie de Belgique, t. LXII).

(2) *Loc. cit.*, Chap. III, § 8.

loi très généralement admise qu'une action magnétique oscillant très rapidement autour de la valeur o, telle que celle qui agit en un champ hertzien, ne peut aimanter même le fer doux.

» Au lieu de faire osciller le champ magnétique entre deux valeurs égales et de signes contraires, $-\eta$ et $+\eta$, on peut le faire osciller entre deux valeurs quelconques, $\mathcal{H}_0 - \eta$ et $\mathcal{H}_0 + \eta$; les raisonnements que nous avons développés n'ont besoin, pour être appliqués à ce cas plus général, que de modifications insignifiantes. Si l'on fait tendre vers o la durée de l'oscillation, on constate que l'oscillation produite *très rapidement* entre les valeurs $\mathcal{H}_0 - \eta$ et $\mathcal{H}_0 + \eta$, qui diffèrent de $\mathcal{H}_0$ de *quantités finies*, équivaut à une oscillation produite *très lentement* entre deux valeurs différant infiniment peu de $\mathcal{H}_0$.

» Dès lors, si un morceau de fer est soumis simultanément à deux champs finis, de même direction, l'un d'intensité constante $\mathcal{H}_0$, l'autre oscillant avec une extrême rapidité entre deux valeurs égales et de signes contraires $-\eta$ et $+\eta$, les choses se passeront comme s'il était soumis à l'action d'un champ éprouvant autour de la valeur $\mathcal{H}_0$ des oscillations très lentes, très petites et très nombreuses; en vertu de notre proposition I, l'aimantation tendra vers la valeur $\mathfrak{M}_0$, ordonnée, sur la ligne des états naturels, du point d'abscisse $\mathcal{H}_0$.

» M. Ch. Maurain écrit à la fin de sa Note : « L'action continue d'oscilla-
» tions permet donc d'obtenir... des courbes d'aimantation réversibles,
» bien déterminées, montant rapidement à partir de l'origine sans présen-
» ter de point d'inflexion. Il sera intéressant de comparer, sur les mêmes
» échantillons, ces courbes aux courbes analogues que l'on peut obtenir
» par d'autres procédés (vibrations, ...) et d'essayer de définir d'une
» manière précise la *courbe d'aimantation normale*. »

» Si les vues théoriques que je viens d'esquisser sont exactes, l'emploi de *vibrations mécaniques* ([1]) fournira à M. Maurain la même courbe que l'emploi d'*oscillations électriques;* cette *courbe d'aimantation normale* sera identique à celle que j'ai nommée *ligne des états naturels;* l'accord de mes propositions théoriques avec les résultats obtenus jusqu'ici par les expérimentateurs, notamment avec les observations si démonstratives de M. Ewing et de lord Rayleigh, me permettent d'espérer cette nouvelle confirmation de mes hypothèses.

([1]) Je ne me prononce pas ici sur les autres procédés mentionnés par M. Maurain, car je n'en ai pas fait l'étude théorique.

» En terminant, je signalerai une dernière remarque : M. Marconi avait attribué les effets produits en son récepteur à la suppression de la *viscosité magnétique* et M. Tissot à la suppression de l'*hystérésis;* la théorie que j'ai proposée et qui est, si je ne me trompe, un peu antérieure aux opinions que je viens de rappeler, fait intervenir simultanément la viscosité et l'hystérésis, et c'est précisément l'intervention de la viscosité qui détermine la suppression de l'hystérésis par les oscillations électriques rapides. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation directe du cyclohexanol et de la cyclohexanone à partir du phénol.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **J.-B. Senderens.**

« Nous avons montré antérieurement (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 210 et 566) que notre méthode générale d'hydrogénation par le nickel réduit permet de fixer 6^{at} d'hydrogène sur le benzène et ses homologues, et d'obtenir ainsi facilement les carbures cyclohexaniques. Les analogies permettaient de prévoir que l'hydrogénation directe du noyau aromatique pourrait être réalisée de la même façon dans d'autres cas. En effet, en appliquant notre méthode, M. Van der Laan à Groningue est parvenu à hydrogéner le phénol : en opérant avec du nickel réduit, maintenu entre 140° et 160°, il a préparé un liquide dont une portion, isolée par rectification, puis traitée par la soude diluée, ensuite par l'éther, lui a donné une certaine quantité de cyclohexanol $C^6H^{11}OH$, qui peut ensuite, par oxydation à l'acide chromique, être transformé en cyclohexanone (*Académie des Sciences d'Amsterdam,* 27 octobre 1903).

» De notre côté, sans avoir connaissance de ce résultat, nous sommes arrivés à préparer directement à partir du phénol, soit le cyclohexanol, soit la cyclohexanone :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 - CO \\ | \qquad\qquad\quad\ \ | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{array}.$$

» Sur du nickel réduit, maintenu à 215°-230°, on dirige le mélange de vapeurs de phénol et d'hydrogène en excès. A cette température, l'hydrogénation du noyau se fait rapidement et tend à donner le cyclohexanol; mais, ainsi que nous l'avons montré, il y a quelques mois, pour les divers alcools secondaires (*Comptes rendus,* t. CXXXVI, 1903, p. 983), le cyclohexanol est, par l'action du nickel, dissocié en majeure partie et fournit la

cétone correspondante. Par suite, le liquide condensé est constitué par un mélange où domine la cyclohexanone, à côté d'une certaine dose de cyclohexanol et d'un peu de phénol qui a échappé à la transformation. Mais ce dernier, qui peut être éliminé facilement par distillation du mélange, n'y existe qu'en proportion faible, qui n'a guère dépassé 5 pour 100 de la quantité totale employée.

» Le mélange, ainsi obtenu très aisément, de cyclohexanone et de cyclohexanol, est un liquide d'odeur agréable un peu camphrée, qui passe à la distillation de 155° à 165°, et où la séparation par rectification de l'alcool et de sa cétone serait une opération délicate, à cause du faible écart de leurs points d'ébullition. Mais en suivant les méthodes catalytiques que nous avons instituées antérieurement (*Comptes rendus,* t. CXXXVI, p. 983 et t. CXXXVII, 1903, p. 301), on peut facilement transformer le mélange soit en cyclohexanone pure, soit en cyclohexanol pur.

» *Préparation de la cyclohexanone.* — On fait passer la vapeur du mélange (sans hydrogène) sur du cuivre réduit, maintenu vers 330° : la cétone n'est pas modifiée; l'alcool est transformé en cétone, avec mise en liberté d'hydrogène.

» La liqueur obtenue est constituée par la cyclohexanone sensiblement pure, qu'une seule rectification suffit à extraire : c'est un liquide incolore, d'odeur de propanone légèrement camphrée, bouillant à 155°,5 (corr.), identique à la cyclohexanone que Bœyer a préparée à partir de l'acide pimélique (*Ann. der Chem. und Pharm.,* t. CCLXXVIII, 1894, p. 100) et que Markownikoff a formée à partir du dérivé nitré de l'hexanaphtène du Caucase (*Ann. der Chem. und Pharm.,* t. CCCII, 1898, p. 19).

» Pour cette préparation, il importe de ne pas trop élever la température du cuivre. Déjà à 380° l'alcool subit une destruction partielle : une petite portion se scinde en eau et cyclohexène bouillant à 81°; une partie plus importante régénère le phénol qui se décompose lui-même un peu en donnant des traces de produits pyrogénés supérieurs.

» *Préparation du cyclohexanol.* — Les vapeurs du mélange, entraînées par un excès d'hydrogène, sont dirigées sur du nickel réduit, maintenu à 140°-150° : dans ces conditions, il y a hydrogénation régulière de la cétone qui se transforme en alcool, sans produits accessoires. Le liquide obtenu est du cyclohexanol presque pur, qui se solidifie dans l'eau froide et peut être aisément purifié par cristallisation. Il bout à 161° (corr.), comme celui qu'avaient déjà préparé Bœyer et Markownikoff.

» On voit que l'application de nos méthodes générales, hydrogénation par le nickel, catalyse par le cuivre, permet de produire facilement soit le cyclohexanol, soit la cyclohexanone, composés qui jusqu'à présent n'avaient pu être atteints que par des méthodes laborieuses et compliquées.

» Le procédé est général, et nous avons déjà pu l'appliquer avec succès aux crésols, ainsi que nous aurons l'honneur de l'indiquer dans une prochaine Communication. »

M. **Janssen** présente, à l'Académie, « l'Annuaire du Bureau des Longitudes pour l'année 1904 ».

NOMINATIONS.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** invite l'Académie à désigner l'un de ses Membres pour faire partie de la Commission du contrôle de la Circulation monétaire, au Ministère des Finances.

L'Académie procède à un vote et M. **Moissan** est réélu.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui devra être présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour une place d'Astronome titulaire vacante à l'Observatoire.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat, le nombre des votants étant 49,

M. Bossert obtient	. . . .	35 suffrages
M. Renan »	. . . .	11 »
M. Boquet »	. . . .	2 »

Il y a un bulletin blanc.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat, le nombre des votants étant 40,

M. Renan obtient	. . . .	35 suffrages
M. Boquet »	. . . .	5 »

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne	M. **Bossert**
En seconde ligne	M. **Renan**

CORRESPONDANCE.

M. **G.-W. Hill**, nommé Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un Ouvrage de M. *A. Berget*, ayant pour titre : « Physique du globe et Météorologie ». (Présenté par M. de Lapparent.)

2° Un Ouvrage de M. *J.-W. Gibbs*, traduit par M. *G. Roy*, intitulé : « Diagrammes et surfaces thermodynamiques ». (Présenté par M. Poincaré.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations aux dérivées partielles linéaires du second ordre.* Note de M. **Hadamard**, présentée par M. Poincaré (1).

« La fonction qui joue un rôle essentiel dans l'intégration de l'équation de Laplace à n variables est, pour $n > 2$, une puissance négative de la quantité $C = \Sigma(x_i - x_i^0)^2$. C'est donc à de telles singularités qu'il convient de s'adresser si l'on veut généraliser au cas de $n > 2$ les solutions logarithmiques introduites par M. Picard pour les équations à deux variables.

» Les résultats auxquels on parvient ainsi mettent en évidence un fait qui s'était déjà présenté à propos de l'équation $\Delta U = \frac{1}{a^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}$ et du principe d'Huygens : ils sont de forme profondément différente, suivant le nombre des variables.

» I. Proposons-nous de trouver, pour une équation linéaire du second ordre donnée, que nous supposerons analytique, une solution de la forme

$$U = F . C^p, \tag{1}$$

p étant un exposant quelconque et F une fonction, non identiquement nulle, régulière dans le voisinage de la surface $C = 0$.

» Supposons d'abord celle-ci elle-même régulière, au moins dans le domaine considéré, et laissons de côté le cas connu de p entier positif. On sait que la surface $C = 0$ doit être caractéristique.

» 1° Pour p entier négatif, le problème est, en général, impossible;

» 2° Au contraire, pour p non entier, il est possible et même indéterminé. Il est remarquable que le mode d'indétermination de F est exactement le même que dans le cas de p entier et > 1.

» II. Mais le cas ainsi traité n'est pas celui du problème que nous avons à aborder. Dans celui-ci, en effet, $C = 0$ n'est pas une surface régulière :

(1) Cette Note a été présentée à la séance du 7 décembre.

c'est le *conoïde caractéristique* ayant pour sommet un point quelconque O; elle a ce point comme point conique. Alors *p ne peut plus être quelconque :* on doit avoir

$$p = -\frac{n-2}{2} - p_1,$$

p_1 étant un entier positif. La solution U(M, O) correspondant à $p_1 = 0$ est, d'ailleurs, seule intéressante, les autres s'en déduisant d'une manière évidente par différentiation.

» Dès lors, *pour n pair,* il résulte immédiatement de ce qui précède *qu'il n'existe, en général, aucune solution de la forme* (1). On devra donc, pour atteindre le but, faire appel aux logarithmes (comme dans le cas du plan), ou à des singularités plus compliquées.

» Au contraire, pour n impair, la solution existe avec toutes les propriétés requises.

» III. Ce qui précède n'est, en somme, que la généralisation de résultats connus. Il y a lieu d'insister un peu plus sur l'application de la fonction U pour le type hyperbolique.

» Les auteurs qui, à la suite de Kirchhoff, ont traité des cas plus ou moins étendus d'équations de ce type, tels que MM. Volterra, Tedone, Coulon, d'Adhémar, ne sont point partis de la fonction U, mais d'intégrales de forme sensiblement différente. Ces dernières ne sont pas seulement singulières en un point de l'espace à n dimensions, mais le long de toute une ligne, à savoir une certaine parallèle à l'axe des t. Or une telle ligne, quoique jouant un rôle particulier dans les applications physiques, est dépourvue de toute liaison analytique avec l'équation.

» L'introduction de la solution correspondante est donc certainement artificielle. Il n'y a qu'une intégrale dont la considération doit *a priori* s'imposer : c'est (pour n impair) l'intégrale U(M, O) définie tout à l'heure.

» Nous allons voir qu'il en est bien ainsi dans le cas de trois variables. L'intégrale U étant définie pour une équation analytique quelconque, la méthode que nous allons exposer fournira la solution du problème de Cauchy pour toute équation de cette espèce.

» Pour déduire de l'intégrale U(M, O) des formules toutes semblables à celles de M. Volterra, il suffit de s'en servir pour former la nouvelle intégrale

$$\mathfrak{v}(M) = \int_{t_1}^{t_2} U(M, O)\,\varphi(t)\,dt,$$

où la quadrature est étendue à un arc d'une ligne L décrite par le point O, les coordonnées de ce point étant fonctions de t.

» La quantité $\mathcal{V}$ est imaginaire au moins pour certaines positions du point M. Il est aisé de voir, comme pour l'intégrale de l'équation d'Euler, ou celles proposées par M. Levi-Civita pour l'équation des ondes cylindriques, que la partie réelle $\mathcal{V}_1$ de $\mathcal{V}$, obtenue en limitant l'arc d'intégration au point où le conoïde caractéristique de sommet M perce la ligne L, satisfait encore à l'équation différentielle.

» Pour l'équation des ondes cylindriques, en prenant pour L une parallèle à l'axe des t, avec $\varphi(t) = 1$, on retrouve l'intégrale de M. Volterra. Mais on peut dans tous les cas répéter son raisonnement sans modification en partant de la fonction $\mathcal{V}_1$. On obtient ainsi une formule où n'intervient plus que U. Cette formule est, il est vrai, d'une nature assez exceptionnelle : elle contient deux intégrales, l'une double étendue à une certaine aire, l'autre curviligne étendue au contour de cette aire et dont chacune, prise à part, est dépourvue de sens, leur somme seule pouvant être définie. On peut d'ailleurs toujours la transformer en une somme d'intégrales de forme usuelle, en admettant que les données aux limites soient dérivables et faisant intervenir leurs dérivées.

» Ici, encore, l'influence du nombre des variables apparaît comme considérable. On sait, en effet, que l'équation des ondes sphériques possède la propriété d'Huygens, c'est-à-dire que son intégrale résiduelle est nulle, mais qu'il n'en est pas de même pour l'équation des ondes cylindriques. Or les formules obtenues montrent que, à ce point de vue, *toutes les équations à trois variables se comportent comme l'équation des ondes cylindriques*.

» Il en serait d'ailleurs de même pour toute valeur de n pour laquelle on pourrait appliquer une méthode analogue à la précédente. Il faut donc s'attendre à voir subir à celle-ci des modifications assez profondes pour le cas de n pair, puisque alors le principe d'Huygens peut être vrai. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une généralisation de la théorie des fractions continues algébriques*. Note de M. E. **Goursat**, présentée par M. Émile Picard.

« On sait que M. Hermite, généralisant la théorie des fonctions algébriques, a posé le problème suivant :

» *Étant données n séries* $S_1, S_2, \ldots, S_n$ *procédant suivant les puissances croissantes de x, déterminer les polynomes* $X_1, X_2, \ldots, X_n$ *de degré* $\mu_1, \mu_2, \ldots,$

μ_n, *de façon que la somme* $S_1X_1 + \ldots + S_nX_n$ *commence par un terme de degré* $\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n + n - 1$.

» Il en a donné une solution très simple dans le cas où les S_i sont des exponentielles e^{ax}, mais il ne semble pas que l'on ait résolu depuis le problème pour d'autres catégories de fonctions.

» Je me propose d'indiquer une solution très simple du même problème, lorsque toutes les fonctions S_i sont de la forme $(1-x)^a$; pour fixer les idées, je supposerai le nombre des S_i égal à trois, et je prendrai

$$S_1 = 1, \qquad S_2 = (1-x)^m, \qquad S_3 = (1-x)^n.$$

» Rappelons d'abord quelques résultats (¹) empruntés à la théorie des fonctions hypergéométriques du troisième ordre. On appelle *série hypergéométrique du troisième ordre* la série

$$(1) \qquad F\begin{pmatrix} a_1, & a_2, & a_3 \\ b_1, & b_2, & x \end{pmatrix} = 1 + \sum_{m=1}^{+\infty} \frac{(a_1.m)(a_2.m)(a_3.m)}{(1.m)(b_1.m)(b_2.m)} x^m,$$

où $(\lambda.m)$ représente le produit $\lambda(\lambda+1)\ldots(\lambda+m-1)$. Cette série se réduit à un polynome si l'un des nombres a_1, a_2, a_3 est un entier négatif, sans qu'aucun des nombres b_1, b_2 soit un entier négatif. Nous désignerons ce polynome par

$$G\begin{pmatrix} a_1, & a_2, & a_3 \\ b_1, & b_2, & x \end{pmatrix}.$$

» La fonction F satisfait à une équation différentielle linéaire du troisième ordre de la forme

$$(2) \qquad x^2(x-1)\frac{d^3y}{dx^3} + (Ax+B)x\frac{d^2y}{dx^2} + (Cx+D)\frac{dy}{dx} + Ey = 0,$$

A, B, C, D, E étant des constantes dont il serait facile d'avoir l'expression. Si aucun des nombres b_1, b_2, $b_1 - b_2$ n'est entier, l'intégrale générale de l'équation (2) est représentée, dans le domaine de l'origine, par la formule

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} y = {} & CF\begin{pmatrix} a_1, & a_2, & a_3 \\ b_1, & b_2, & x \end{pmatrix} + C_1 x^{1-b_1} F\begin{pmatrix} a_1+1-b_1, & a_2+1-b_1, & a_3+1-b_1 \\ 2-b_1, & b_2+1-b_1, & x \end{pmatrix} \\ & + C_2 x^{1-b_2} F\begin{pmatrix} a_1+1-b_2, & a_2+1-b_2, & a_3+1-b_2 \\ 2-b_2, & b_1+1-b_2, & x \end{pmatrix}, \end{aligned} \right.$$

C, C_1, C_2 étant des constantes arbitraires.

(¹) *Annales de l'École Normale supérieure*, t. XII, 2ᵉ série, p. 278.

» Supposons maintenant que l'on prenne

$$a_1 = -\lambda, \quad a_2 = -m-\mu, \quad a_3 = -n-\nu,$$
$$b_1 = 1-m, \quad b_2 = 1-n,$$

λ, μ, ν, étant trois entiers positifs et aucun des nombres m, n, $m-n$, n'étant un nombre entier.

» La formule (3) devient

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} y = {} & \mathrm{CG}_\lambda\begin{pmatrix} -\lambda, & -m-\mu, & -n-\nu \\ 1-m, & 1-n, & x \end{pmatrix} \\ & + \mathrm{C}_1 x^m \mathrm{G}_\mu \begin{pmatrix} m-\lambda, & -\mu, & m-n-\nu \\ m+1, & m-n+1, & x \end{pmatrix} \\ & + \mathrm{C}_2 x^n \mathrm{G}_\nu \begin{pmatrix} n-\lambda, & n-m-\mu, & -\nu \\ n+1, & n-m+1, & x \end{pmatrix}, \end{aligned}\right.$$

G_λ, G_μ, G_ν étant trois polynomes d'un degré marqué par leur indice. La nouvelle formule (4) représente l'intégrale générale de l'équation linéaire (2) correspondante dans tout le plan de la variable complexe x. On voit que cette intégrale n'admet qu'un seul point singulier véritable, le point $x=0$. Mais le point $x=1$ est pour cette équation un point à *apparence singulière,* et les racines de l'équation déterminante fondamentale relative à ce point sont $0, 1$ et $b_1+b_2-(a_1+a_2+a_3)$ ou $\lambda+\mu+\nu+2$. On peut donc choisir les constantes C, C_1, C_2, de telle façon que le développement de l'intégrale y suivant les puissances de $1-x$ commence par un terme de degré $\lambda+\mu+\nu+2$. En changeant x en $1-x$ dans cette intégrale, on voit que le développement de

$$\mathrm{CG}_\lambda\begin{pmatrix} -\lambda, -m-\mu, -n-\nu \\ 1-m, 1-n, 1-x \end{pmatrix} + \mathrm{C}_1(1-x)^m \mathrm{G}_\mu\begin{pmatrix} m-\lambda, -\mu, m-n-\nu \\ m+1, m-n+1, 1-x \end{pmatrix}$$
$$+ \mathrm{C}_2(1-x)^n \mathrm{G}_\nu\begin{pmatrix} n-\lambda, n-m-\mu, -\nu \\ m+1, m-n+1, 1-x \end{pmatrix}$$

suivant les puissances de x commencera par un terme en $x^{\lambda+\mu+\nu+2}$. Les polynomes G_λ, G_μ, G_ν donnent donc une solution du problème d'Hermite.

» Il est clair que la méthode peut être étendue à un nombre quelconque d'expressions $(1-x)^{m_1}$, $(1-x)^{m_2}$, ..., $(1-x)^{m_p}$, pourvu qu'aucun des nombres m_i, $m_i - m_h$ ne soit entier. Dans le cas où $p=1$, la solution que l'on obtient paraît, au premier abord, différente de la solution que l'on doit à M. Padé pour ce cas particulier (*Comptes rendus,* t. CXXXII, p. 754), mais il est facile de vérifier l'identité des deux formules.

» La solution du problème pour la fonction exponentielle peut se déduire de la précédente, en la considérant comme un cas limite. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation différentielle de Riccati du second ordre.* Note de M. **George Wallenberg**, présentée par M. E. Picard.

« Par l'équation de Riccati du second ordre je comprends l'équation différentielle, déjà traitée par M. Vessiot (*Ann. Fac. de Toulouse,* t. IX) et par moi (*Journ. de Crelle,* t. 121, p. 210-217), dont l'intégrale générale est de la forme

$$(A) \qquad y = \frac{c_1\eta_1 + c_2\eta_2 + \eta_3}{c_1\zeta_1 + c_2\zeta_2 + \zeta_3},$$

où c_1 et c_2 sont les constantes arbitraires. Cette équation s'écrit

$$(B) \quad (a_0 + y)y'' - 2y'^2 + (b_0 + b_1 y)y' + d_0 + d_1 y + d_2 y^2 + d_3 y^3 = 0,$$

où d_0 et d_1 s'expriment, d'une certaine manière rationnelle, par les autres coefficients (fonctions de la variable indépendante z) et par les dérivées a'_0, a''_0, b'_0, b'_1. Par la substitution $u = \frac{1}{a_0 + y}$, elle peut être transformée dans une équation différentielle du second ordre en u, dont l'intégrale générale, à un facteur près en z, est la dérivée logarithmique de l'intégrale générale d'une équation différentielle homogène du troisième ordre (*loc. cit.*, p. 215).

» I. *a.* Si l'on en connaît trois intégrales particulières y_1, y_2, y_3, l'intégration de l'équation (B) n'exige que deux quadratures. En effet, l'intégrale générale peut s'écrire

$$y = \frac{c_1 y_1 + c_2\lambda y_2 + \mu y_3}{c_1 + c_2\lambda + \mu},$$

où

$$\lambda = \frac{a_0 + y_1}{a_0 + y_2}\, e^{\frac{1}{3}\int \frac{(b_0 - b_1 a_0 + 4a'_0)(y_1 - y_2)}{(a_0 + y_1)(a_0 + y_2)} dz},$$

$$\mu = \frac{a_0 + y_1}{a_0 + y_3}\, e^{\frac{1}{3}\int \frac{(b_0 - b_1 a_0 + 4a'_0)(y_1 - y_3)}{(a_0 + y_1)(a_0 + y_3)} dz}.$$

» *b.* Si l'on en connaît quatre intégrales y_1, y_2, y_3, y_4, l'intégration de l'équation (B) peut être effectuée sans aucune quadrature; car, dans

ce cas, λ et μ s'expriment rationnellement, à l'aide des coefficients de (B), par y_1, y_2, y_3, y_4 et leurs dérivées premières.

» *c*. Entre l'intégrale générale et cinq intégrales particulières de l'équation (B), il existe la relation

$$\begin{vmatrix} c_1(y-y_1) & c_2(y-y_2) & y-y_3 \\ \gamma_1(y_4-y_1) & \gamma_2(y_4-y_2) & y_4-y_3 \\ y_5-y_1 & y_5-y_2 & y_5-y_3 \end{vmatrix} = 0,$$

où c_1 et c_2 sont des constantes arbitraires, γ_1 et γ_2 des constantes numériques. Cette relation peut être généralisée à des équations (B) d'ordre n; elle correspond à la constance du rapport anharmonique de quatre intégrales d'une équation de Riccati.

» II. *a*. Une intégrale première de l'équation (B) est de la forme

$$\text{(C)} \qquad c_1 = \alpha_1 \frac{y' + \alpha_{1_0} + \alpha_{1_1} y + \alpha_{1_2} y^2}{y' + \alpha_{3_0} + \alpha_{3_1} y + \alpha_{3_2} y^2} = \alpha_1 \frac{R_1}{R_3},$$

où c_1 est la constante arbitraire et les α sont des fonctions de la variable indépendante z qui remplissent les deux conditions suivantes :

» 1. Les équations de Riccati $R_1 = 0$ et $R_3 = 0$ possèdent une intégrale commune $y = \eta$, racine de l'équation

$$\delta_{1_0} + \delta_{1_1} y + \delta_{1_2} y^2 = 0 \qquad \begin{pmatrix} \delta_{1_k} = \alpha_{3_k} - \alpha_{1_k} \\ k = 1, 2, 3 \end{pmatrix}.$$

» 2. $$\alpha_1 = c e^{\int \sqrt{\Delta_1}\, dz}, \qquad \text{où} \qquad \Delta_1 = \delta_{1_1}^2 - 4\delta_{1_0}\delta_{1_2},$$

$\sqrt{\Delta_1}$ ayant le même signe comme la racine en (1).

» [En multipliant l'équation (B) par $\lambda(y-\eta)$, où λ dépend seulement de la variable z, elle prend la forme $(\alpha_1 R_1)' R_3 - \alpha_1 R_1 R_3' = 0$, d'où l'on obtient l'intégrale première (C).]

» On peut aussi dire : *Pour que l'intégrale générale de l'équation de Riccati*

$$y'(\alpha_1 - c_1) + (\alpha_1 \alpha_{1_0} - c_1 \alpha_{3_0}) + (\alpha_1 \alpha_{1_1} - c_1 \alpha_{3_1}) y + (\alpha_1 \alpha_{1_2} - c_1 \alpha_{3_2}) y^2 = 0$$

soit une fonction linéaire du paramètre c_1, les conditions (1) *et* (2) *sont nécessaires et suffisantes.*

» *b*. Entre les 11 coefficients des deux intégrales premières d'une équation (B)

$$\text{(D)} \qquad c_1 = \alpha_1 \frac{R_1}{R_3}, \qquad c_2 = \alpha_2 \frac{R_2}{R_3},$$

il existe les six relations suivantes : les trois premières sont fournies par la condition que les équations de Riccati $R_1 = 0$, $R_2 = 0$, $R_3 = 0$ doivent posséder, deux à deux, une intégrale commune. En outre, on a

$$\alpha_1 = c e^{\int \sqrt{\Delta_1} dz}, \qquad \alpha_2 = c' e^{\int \sqrt{\Delta_2}} \qquad (\Delta^{dz}{}_2 = \delta_{2_1}^2 - 4 \delta_{2_0} \delta_{2_2},\ \delta_{2_k} = \alpha_{2_k} - \alpha_{3_k})$$

et enfin la relation purement algébrique

$$(\delta_{1_0}\delta_{2_2} - \delta_{2_0}\delta_{1_2})^2 - (\delta_{1_0}\delta_{2_1} - \delta_{2_0}\delta_{1_1})(\delta_{1_1}\delta_{2_2} - \delta_{2_1}\delta_{1_2}) = 0,$$

qui exprime, par exemple, que l'intégrale (A) est une conséquence des équations (D).

» On obtient des cas spéciaux remarquables pour $\Delta_1 = 0$ et pour

$$\alpha_{1_2} = \alpha_{3_2} = 0. \text{ »}$$

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Procédé simple permettant d'obtenir, sur la paroi d'un cylindre qui tourne, de grandes pressions avec de faibles efforts.* Note de M. **Albert Hérisson**, présentée par M. Léauté.

« Soient, d'une part, un cylindre creux, à paroi suffisamment épaisse, tournant autour d'un arbre et, d'autre part, un patin pouvant s'appuyer dans le sens du rayon contre l'intérieur de la paroi sous l'action d'un organe de serrage; cet organe peut être d'un système quelconque, mais il est supposé irréversible, comme un coin à angle faible ou une vis.

» Le cylindre tournant dans un sens déterminé, la pression p exercée par le patin sera constante pour un même effort f exercé sur l'organe de serrage. Si l'on augmente cet effort, l'organe de serrage et le patin parcourront un certain chemin et le patin pourra ainsi s'avancer vers l'extérieur par suite de l'élasticité de la matière; p augmentera donc en même temps que f.

» Supposons que, sur une partie de la surface externe de la paroi du cylindre, dans la moitié par exemple de la section droite, on enlève de la matière de manière à amincir cette paroi; tant que le patin se trouve en regard de la partie non amincie, pour un effort f, on obtient une pression p. Aussitôt que, par la rotation du cylindre, la partie amincie arrive devant le patin, la résistance de la paroi étant moindre, celle-ci s'ovalise sous l'action de p et le patin peut s'avancer vers l'extérieur sans que l'effort f ait changé. Lorsque, par suite de la rotation, la paroi à épaisseur normale revient alors

devant le patin, ce dernier, qui ne peut revenir en arrière, puisque l'organe de serrage est irréversible, exerce sur la paroi beaucoup moins élastique une pression très considérable.

» J'ai construit sur ce principe des embrayages dont la puissance n'a de limite que la résistance du métal. »

PHYSIQUE. — *Moteur à combustion par compression.* Note de M. CANNEVEL, présentée par M. d'Arsonval.

« Le moteur que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est de la famille des moteurs à combustion. Les tentatives qui ont été faites jusqu'ici n'ont pas donné de résultats heureux ni bien encourageants, mais cependant ils méritaient de n'être pas abandonnés, si l'on considère les avantages qu'ils offrent et que j'énumère ci-dessous en partie :

» 1° La suppression totale de tout organe d'allumage, ce qui simplifie considérablement le moteur;

» 2° Le fonctionnement sans explosion, par conséquent sans bruit, sans choc sur les organes mécaniques tels que billes, vilebrequins, clavetage, etc;

» 3° La combustion parfaite de tous les mélanges gazeux, *même ceux non explosifs*, soit trop riches ou trop pauvres, ce qui permet d'obtenir un meilleur rendement et une grande élasticité dans la puissance du moteur.

» 4° La combustion par compression est forcément complète, d'où suppression des mauvaises odeurs à l'échappement.

» C'est à Beau de Rochas que semble revenir l'idée première d'enflammer les mélanges gazeux par compression; en effet, dans son brevet d'allumage spontané il prévoit qu'en augmentant la compression on pourrait allumer, mais il ne le réalise pas. Depuis, de nombreux essais ont été vainement tentés, entre autres par Gardie et Brayton, en Angleterre, puis par Diesel, en Allemagne, qui fut plus heureux.

» Sans la moindre intention de critiquer le moteur Diesel, tout le monde sait qu'il est relativement compliqué de pompes, air comprimé, etc., et le distributeur de pétrole qui fonctionne au moment de la combustion est des plus délicats.

» Le moteur que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie n'a rien qui diffère du moteur connu réalisant le cycle, suivant Beau de Rochas, à quatre temps, les soupapes occupent la partie supérieure du cylindre afin d'éviter les canaux et les espaces nuisibles.

» Le fond des culasses des cylindres est divisé en trois orifices qui sont occupés

Fig. 1.

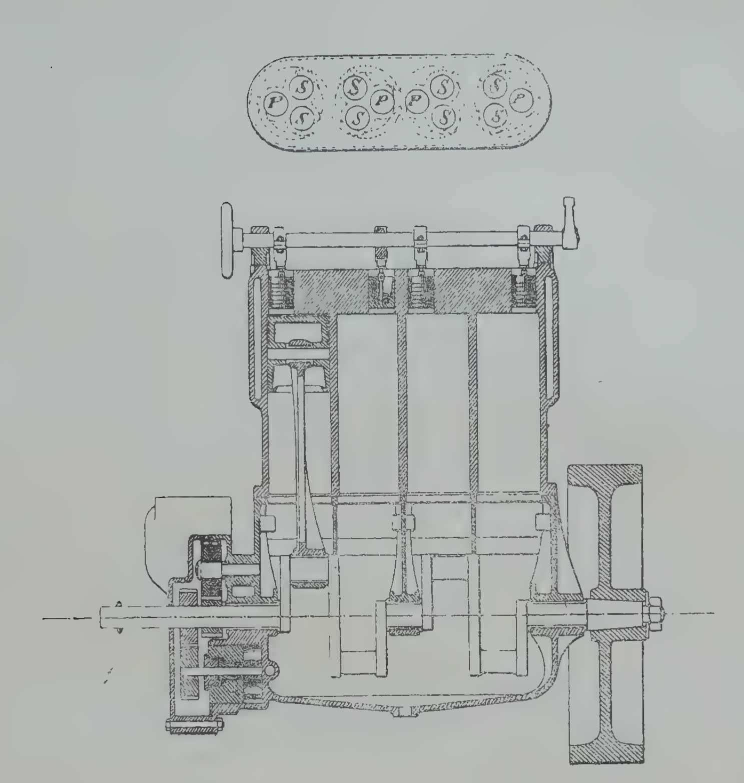
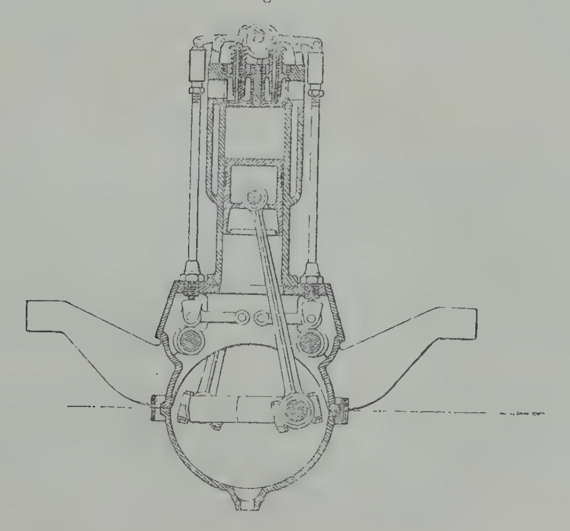


Fig. 2.



deux par les soupapes et l'autre par de petits pistons qui semblent jouer le plus grand rôle. Ces petits pistons sont commandés par des excentriques et ce sont eux qui déterminent le point d'allumage en déterminant le volume des chambres de compression. Les tiges d'excentriques sont de longueur variable, de façon à régler une fois pour toutes les chambres de compression à un même volume.

» Le carburateur à pulvérisation est soumis à l'action d'un régulateur à force centrifuge, lequel ouvre les orifices d'air lorsque le moteur s'emballe.

» Le moteur fonctionne comme les moteurs à quatre temps; il est mis en route à la main avec une manivelle en donnant un peu d'avance à l'allumage en faisant descendre un peu les petits pistons.

» L'allumage se fait par une forte compression, environ 30^{atm} à l'arrière du piston moteur.

» Les petits pistons servent non seulement à déterminer le point précis d'allumage mais encore à faire de l'avance à l'allumage. »

OPTIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de mesure des épaisseurs et des indices.* Note de MM. **J. Macé de Lépinay** et **H. Buisson.**

« Nous avons étendu la méthode que nous avons décrite dans une précédente Communication [1] à des lames plus épaisses et douées de pouvoir rotatoire.

» Cette méthode consiste dans l'observation des anneaux des lames parallèles et des franges des lames mixtes. En retranchant de l'ordre d'interférence des premiers, p_l, le double de celui des dernières, p_f, on a l'ordre d'interférence p_a des anneaux qu'aurait donnés une lame d'air de même épaisseur

$$p_a = p_l - 2p_f. \tag{1}$$

» La même relation subsiste, à des entiers près, entre les parties fractionnaires de ces ordres d'interférence, dont deux sont seules directement obtenues, et permet de calculer la troisième, celle de p_a. En appliquant aux anneaux dans l'air la méthode des excédents fractionnaires, on obtient sans incertitude l'épaisseur de la lame, si l'on en a déjà une valeur approchée.

» Nous avons ainsi mesuré à $0^{\mu},01$ près des épaisseurs atteignant $3^{cm},6$.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 283.

On a, de la sorte, une excellente méthode de mesure des dilatations, en opérant à différentes températures. Elle présente l'avantage de ne pas faire intervenir une autre dilatation, celle d'un support par exemple, comme dans la méthode Fizeau. La seule condition est que la lame ait des faces planes et parallèles sur une faible étendue, quelques millimètres carrés.

» Si la substance de la lame est cristallisée, on doit opérer en lumière polarisée parallèlement à une des directions principales. Si elle est douée de pouvoir rotatoire dans la direction normale aux faces, il n'y a rien de changé dans l'aspect des anneaux, le retard sur une moitié du parcours du faisceau qui traverse deux fois la lame étant exactement compensé par l'avance sur l'autre moitié (on pourrait d'ailleurs prendre de la lumière naturelle). Mais pour les franges mixtes, il n'en est plus de même; il n'y a pas, en général, interférence complète, les deux vibrations qui se superposent n'ayant plus même direction. Il y a lieu, alors, de polariser circulairement la lumière par l'interposition d'un mica quart d'onde (il suffit d'ailleurs qu'il soit quart d'onde pour les rayons moyens). L'interférence peut alors être complète et les franges deviennent visibles. Pour avoir l'ordre d'interférence que l'on aurait observé, sans l'existence du pouvoir rotatoire, il faut ajouter à celui que l'on a mesuré, ou en retrancher selon le sens de la lumière circulaire, la quantité $\frac{\rho e}{\pi}$, ρ étant le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée.

» *Indices.* — L'épaisseur de la lame une fois connue, l'indice absolu N est donné en fonction de l'ordre d'interférence p_l des anneaux dans la lame et de la longueur d'onde dans le vide Λ par la relation

$$N = \frac{\Lambda p_l}{2e}. \tag{2}$$

» Pour avoir la valeur de p_l, il est utile de calculer d'abord l'ordre d'interférence des franges

$$p_f = \frac{(N - \nu)e}{\Lambda}, \tag{3}$$

qui est environ six fois plus petit. On en déduit ensuite p_l par la relation (1), car p_a est déjà connu.

» Le calcul de p_f se présente sous deux formes différentes : d'une manière directe en introduisant dans (3) des valeurs approchées des indices. On a ainsi une valeur approchée de p_f dont la partie entière est correcte, dans des conditions spécifiées plus loin. La partie fractionnaire obtenue par l'observation donne la valeur exacte de p_f. On en déduit p_l, puis N.

» Un autre procédé consiste à appliquer aux nombres p_f, relatifs aux différentes radiations employées, la méthode des excédents fractionaires.

» Une discussion approfondie établit que le premier mode de calcul doit seul être employé quand les valeurs approchées des indices sont affectées d'erreurs dont les signes peuvent être différents. L'ordre de grandeur de ces erreurs fixe la limite d'épaisseur des lames auxquelles le calcul peut s'appliquer sans que l'on ait à craindre d'incertitude. Par exemple, si les indices sont connus avec une approximation de 10^{-5}, l'épaisseur ne doit pas dépasser $1^{cm},25$. Si, au contraire, les erreurs sur les indices sont toutes de même signe, comme c'est le cas lorsque l'on passe d'un échantillon à un autre de même nature, qui peut différer un peu du premier par la pureté ou la constitution physique, le second calcul s'applique. On utilisera ainsi les résultats obtenus avec une première lame pour passer à des lames plus épaisses.

» La raison en est que les erreurs de signes différents affectent les rapports des ordres d'interférence, utilisés dans la méthode des excédents fractionnaires, de quantités qui entraînent une incertitude plus grande que dans le calcul direct; au contraire, si les erreurs sont de même signe, les rapports en sont beaucoup moins affectés.

» Nous avons pu mesurer les indices de plusieurs échantillons de quartz. La précision obtenue atteint, avec des lames de $3^{cm},6$ d'épaisseur, quelques unités du septième ordre décimal. Nous avons constaté ce fait intéressant que divers quartz n'ont pas rigoureusement le même indice. Les différences observées s'élèvent jusqu'à six unités du sixième ordre décimal. De plus, sur quatre mesures effectuées en des régions différentes d'un même bloc de quartz, distantes de quelques centimètres les unes des autres, trois ont donné des indices identiques, la quatrième, des indices supérieurs aux autres de quatre unités du sixième ordre. Ainsi se manifestent des anomalies dans un milieu parfaitement homogène en apparence. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'ionisation par le phosphore*. Note de M. **Eugène Bloch**, présentée par M. Mascart.

« Dans un précédent travail (*Comptes rendus*, décembre 1902) j'ai démontré pour la première fois d'une façon nette la présence des ions dans l'émanation du phosphore, en prouvant l'existence d'un courant de saturation. J'ai montré en même temps que ces ions étaient exceptionnels par leur très faible mobilité et leur faculté de condenser la vapeur d'eau simplement saturante. Malgré l'opinion contraire de G.-C. Schmidt (*Ann. der Physik,* mars 1903), ces faits paraissent confirmés par l'ensemble des travaux récents de Harms, Elster et Geitel, Gockel (*Phys. Zeitschr.*, 1903, passim). Harms, en particulier, a pu retrouver le courant de saturation.

» La présente Note a pour but de compléter ces confirmations par quelques faits nouveaux.

» I. Si, pour une vitesse connue du courant gazeux qui passe sur le phosphore, on mesure, avec un électromètre convenablement étalonné, la quantité maximum d'électricité que l'on peut extraire du gaz, le quotient de la densité électrique cubique par la charge d'un ion donnera le nombre d'ions par centimètre cube. Si l'on admet pour la charge d'un ion le nombre de J.-J. Thomson (4×10^{-10} unités électrostatiques), on trouve que les nombres d'ions par centimètre cube sont de l'ordre de 10^7. Ce nombre, notablement plus grand que celui qui avait été indiqué par Barus (*Phil. Mag.*, 6e série, t. III, 1902, p. 90), est du même ordre que ceux que l'on trouve dans l'ionisation par les rayons de Röntgen d'intensité moyenne.

» Si l'on répète la mesure précédente à une distance différente de la source d'ionisation, en déplaçant simplement le long du tube où passe l'émanation l'électrode qui sert à recueillir les ions, on peut, de la comparaison du nouveau nombre et de l'ancien, déduire le *coefficient de recombinaison* α des ions du phosphore (méthode de Townsend, *Phil. Trans.*, 1899, p. 144). Les nombres trouvés, variables avec la vitesse du courant gazeux, sont de l'ordre de 3, c'est-à-dire mille fois plus faibles que le coefficient correspondant pour le cas de l'ionisation par les rayons de Röntgen, qui est égal à 3300 (Townsend et Langevin). Les nombres obtenus sont, du reste, d'accord avec les mobilités déterminées précédemment.

» II. M. Langevin, dans sa thèse, a introduit dans l'étude des gaz ionisés le rapport $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1+k_2)}$, k_1 et k_2 désignant les mobilités des ions des deux signes : il en a montré toute l'importance théorique et a donné une méthode pour le mesurer directement, dans le cas où l'on crée une ionisation instantanée entre deux plateaux parallèles à l'aide d'une seule décharge d'un tube de Crookes. Cette méthode repose sur l'emploi de la formule

$$(1) \qquad \frac{Q_0}{\sigma} = L\left(1 + \frac{Q}{\sigma}\right),$$

dans laquelle Q_0 représente la quantité maximum d'électricité que l'on peut extraire du gaz par unité de surface des plateaux, Q la quantité totale que l'on en extrait par unité de surface quand la densité superficielle sur les plateaux est σ.

» J'ai refait le calcul de M. Langevin pour un condensateur cylindrique et obtenu une équation identique à l'équation (1) avec la seule différence que les quantités Q_0, Q et σ se rapportent maintenant à l'unité de longueur du condensateur, et, en outre, la quantité σ à l'unité d'angle solide. D'autre part, si, au lieu d'une ionisation instantanée dans un gaz immobile, on produit une ionisation uniforme dans un gaz entraîné avec une vitesse constante parallèlement aux génératrices du condensateur cylindrique, l'armature centrale recueillera en ses points successifs des quantités d'électricité correspondantes à celles que recueille le plateau de M. Langevin à des instants successifs. Si donc cette électrode centrale est assez longue pour ne laisser échapper aucun ion, elle recueillera au total la même quantité d'électricité que le plateau de M. Langevin, et l'on pourra appliquer encore à la mesure de ε la formule (1), en mesurant simplement en plus la vitesse du gaz.

» En somme, cette remarque permet de transformer la méthode de M. Langevin, qui ne s'appliquait qu'aux rayons de Röntgen, en une méthode de courant gazeux appli-

cable à des cas d'ionisation bien différents (phosphore, gaz de la flamme, etc.). L'application de la méthode à l'émanation du phosphore m'a fourni, pour le rapport ε, des nombres compris en moyenne entre 0,7 et 1, c'est-à-dire un peu inférieurs à l'unité et de l'ordre de l'unité. Comme ε représente, en théorie, d'après M. Langevin, le rapport du nombre des recombinaisons au nombre total des collisions entre ions de signes contraires, les nombres trouvés expérimentalement sont bien d'accord avec ceux que la théorie permettait de prévoir en vertu de la très faible mobilité des ions du phosphore.

» *En résumé*, les mesures tout à fait indépendantes des mobilités, des coefficients de recombinaison, et du rapport $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$ pour les ions du phosphore, conduisent à un ensemble de résultats parfaitement cohérents, et qui constituent par leur accord la meilleure démonstration d'une véritable ionisation. »

ÉLECTRICITÉ. — *Étude d'une résistance de contact*. Note de M. A. BLANC, présentée par M. J. Violle.

« La résistance étudiée est celle d'un cohéreur formé d'un plan d'acier et d'une bille d'acier dont les surfaces sont polies avec soin.

» Le plan d'acier est porté par une tige rigide, la bille par un ressort de flexion, de sorte que, dans la position verticale du ressort, la bille ne touche pas le plan vertical. On établit le contact en inclinant tout l'appareil, le ressort fléchissant simplement par le poids de la bille; la pression est réglée par l'inclinaison de l'appareil. Le tout est placé, autant que possible, à l'abri des trépidations et des ondes sonores un peu intenses. On obtient ainsi une résistance pouvant dépasser 10 000 ohms.

» La résistance est mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone; le courant est fourni par un accumulateur, et l'on a intercalé entre l'accumulateur et le pont une boîte de résistance à plots, qui permet de faire varier rapidement l'intensité.

» *Cohération*. — Quand on établit brusquement à travers le cohéreur un courant d'intensité déterminée, la résistance part d'une certaine valeur et diminue progressivement pendant plusieurs heures, d'abord rapidement, puis plus lentement, en paraissant tendre vers une limite. C'est à cette chute de résistance progressive sous l'action du courant que je réserverai le nom de *cohération* par le courant. Me proposant de revenir sur ce phénomène, je me contenterai pour le moment d'en indiquer les caractères généraux.

» La chute de résistance due à la cohération est *irréversible;* elle persiste,

même quand le courant ne passe plus, pourvu qu'on évite les chocs. Elle est d'autant plus grande et plus rapide que l'intensité du courant est plus grande. Elle est facilitée par des trépidations très légères.

» Quand la cohération est à peu près terminée pour une certaine intensité, elle l'est complètement pour les intensités plus faibles, et la résistance est alors très stable. Au contraire, si l'on augmente l'intensité, une nouvelle cohération se produit et la valeur limite de la résistance est la même que si l'intensité actuelle avait été établie brusquement.

» Entre les intensités faibles et les intensités relativement grandes, il existe une région où une faible augmentation de l'intensité produit une grande augmentation de cohération. Cette région de sensibilité maxima est assez étroite, surtout si le cohéreur n'est pas complètement à l'abri des trépidations.

» *Résistance avant la cohération.* — Si l'on donne au courant une faible intensité, de sorte que la vitesse de cohération soit faible, et qu'on augmente cette intensité graduellement, la résistance diminue. Si l'on revient ensuite en arrière, la résistance augmente, mais en prenant des valeurs un peu inférieures aux premières.

» Ceci est dû à la cohération qui s'est effectuée pendant le temps nécessaire aux mesures. En effet, si l'on mesure la résistance pour une première intensité, puis qu'on passe à une intensité plus grande, mais en n'établissant cette dernière que pendant le temps nécessaire pour s'assurer, par le sens de la déviation du galvanomètre, que la résistance a diminué, sans la mesurer, on retrouve ensuite rigoureusement la valeur primitive quand on revient à la première intensité.

» Donc, *antérieurement à toute cohération, la résistance du contact dépend d'une manière réversible de l'intensité du courant qui le traverse.* Elle diminue quand l'intensité augmente.

» *Résistance après la cohération.* — Quand la cohération est sensiblement terminée pour une intensité, il est facile de mesurer la résistance pour des intensités plus faibles, car elle ne varie plus avec le temps. *Cette résistance présente le même caractère que précédemment : elle varie d'une manière réversible avec l'intensité.*

» Si la cohération est faible, la résistance varie, comme précédemment, en sens inverse de l'intensité. Si la cohération est grande, le sens de la variation est changé : la résistance diminue quand l'intensité diminue. Entre les deux, il existe un degré de cohération pour lequel la résistance

est constante, c'est-à-dire pour lequel accidentellement la loi de Ohm est applicable.

» Ces résultats se retrouvent identiquement quand la cohération a été produite par une étincelle.

» *Influence du changement de sens du courant.* — Le changement de sens du courant n'a aucun effet quand il n'y a pas encore de cohération, ou quand la cohération est terminée. Il a une action très nette sur la cohération elle-même.

» Pour une intensité donnée, alors qu'une rupture du courant suivie de son rétablissement n'a pas d'effet appréciable, chaque inversion produit au début de la cohération une chute de résistance, qui continue ensuite avec une vitesse plus grande qu'avant l'inversion. Puis à mesure que la cohération avance, la chute de résistance produite par l'inversion diminue. Plus tard, à l'inversion, la résistance commence par augmenter pendant un certain temps, pour diminuer ensuite beaucoup plus lentement, après un maximum.

» Enfin, quand la cohération est à peu près terminée, il n'y a plus aucun effet.

» Tous les phénomènes observés pour l'acier se retrouvent avec le laiton, quoique beaucoup plus difficilement observables.

» En somme, une résistance de contact a une nature très différente de celle d'une résistance métallique : elle est une fonction *réversible* de l'intensité toutes les fois qu'elle n'est pas en train de varier par l'effet du passage du courant. Elle éprouve en outre une diminution *irréversible* toutes les fois qu'elle est traversée par un courant suffisant pendant un temps appréciable, et ce dernier phénomène dépend du sens du courant. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les efforts développés dans le choc d'éprouvettes entaillées.* Note de M. A. **Pérot**, présentée par M. Michel Lévy.

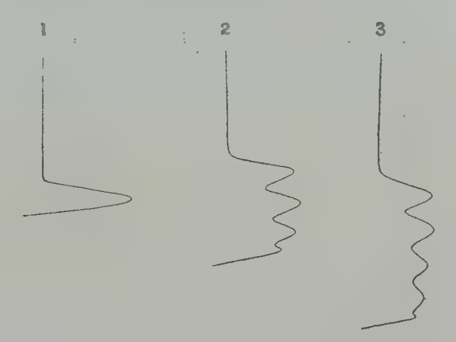
« Il m'a paru intéressant de chercher à mesurer les efforts développés par le choc d'un mouton sur une éprouvette entaillée, cas dans lequel la déformation est limitée à une étroite région ; une première méthode aurait consisté à enregistrer le mouvement ou la vitesse du mouton pendant le choc, et à en déduire par différentiation les valeurs de l'accélération et de

la force à chaque instant. Les phénomènes se passant en des temps extrêmement courts, de l'ordre du dix-millième de seconde, dans certains cas, les courbes doivent donner lieu à des interprétations difficiles; aussi m'a-t-il semblé préférable d'inscrire directement les efforts en abscisses et les déplacements du mouton en ordonnées, de telle sorte que l'aire de la courbe donnât directement le travail.

» Voici comment ce plan d'expériences a été réalisé (1) :

» L'éprouvette entaillée est encastrée dans une sorte d'étau mobile autour d'un axe horizontal (chabotte du mouton de la marine légèrement modifiée). Cet étau repose sur un ressort puissant. La tête du mouton porte une plaque photographique qui, protégée au repos par une plaque métallique, est démasquée au moment du choc; un faisceau de rayons parallèles, issus d'un trou vivement éclairé, tombe sur un miroir porté par l'axe de l'étau, traverse un prisme redresseur, est réfléchi par un miroir et traverse une lentille qui forme une image du trou. Au moment du choc, cette image se forme sur la plaque photographique portée par la tête du mouton et, par développement, on obtient une courbe dont les ordonnées sont les déplacements mêmes du mouton, et dont les abscisses sont proportionnelles aux déformations du ressort et par suite aux efforts.

» Les figures suivantes donnent un exemple des courbes obtenues avec des éprouvettes différentes d'un même métal. La première est relative à



une entaille aiguë, la deuxième et la troisième à de larges entailles à fond plat.

» Ces courbes donnent lieu aux remarques suivantes :

» 1° Les efforts exercés croissant très vite, l'intervalle de temps correspondant à la production de l'effort sur le ressort est inférieur à 0,0005 (période de déformation élastique);

---

(1) Avec l'aide de M. Henri Michel-Lévy, qui a bien voulu se charger d'effectuer une grande partie des expériences.

» 2° Ils sont limités à une valeur qui dépend des qualités du métal, et sont analogues pour les trois courbes;

» 3° Les courbes présentent des oscillations dues au ressort. Ces oscillations décroissent suivant une même loi exponentielle dans les différentes courbes obtenues;

» 4° Les sensibilités du ressort mesurées, soit par un tarage direct, soit par une mesure du travail, dans le cas où l'éprouvette n'ayant pas cassé, la force vive du mouton a été dépensée tout entière sur l'éprouvette, sont les mêmes, aux erreurs expérimentales près.

» Je ferai connaître ultérieurement les résultats obtenus pour différents métaux, en faisant varier les conditions du choc (hauteur, forme de l'entaille, etc.). »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *La sensation lumineuse en fonction du temps pour les lumières colorées. Discussion des résultats.* Note de MM. **André Broca** et **D. Sulzer**, présentée par M. d'Arsonval.

« Quand une lumière blanche ou colorée, constante, agit sur la rétine, la sensation qu'elle produit n'atteint pas immédiatement sa valeur permanente. Elle y arrive en suivant une loi que nous avons étudiée expérimentalement. La figure de notre Note précédente résume nos expériences en lumière colorée, celle de notre Note du 14 avril 1902 résume nos expériences en lumière blanche. Nous pouvons exposer ainsi les résultats de ces études :

» On peut distinguer dans la variation de la sensation en fonction du temps les trois phases suivantes :

» 1° Pour les temps courts, l'excitation est insuffisante pour donner une sensation égale à celle qui correspond au régime permanent. Dans cette région, la courbe se confond avec une droite d'autant plus inclinée sur l'axe des temps que l'intensité employée est plus forte.

» 2° Après avoir atteint cette valeur, la sensation la dépasse, tout en continuant à varier proportionnellement au temps.

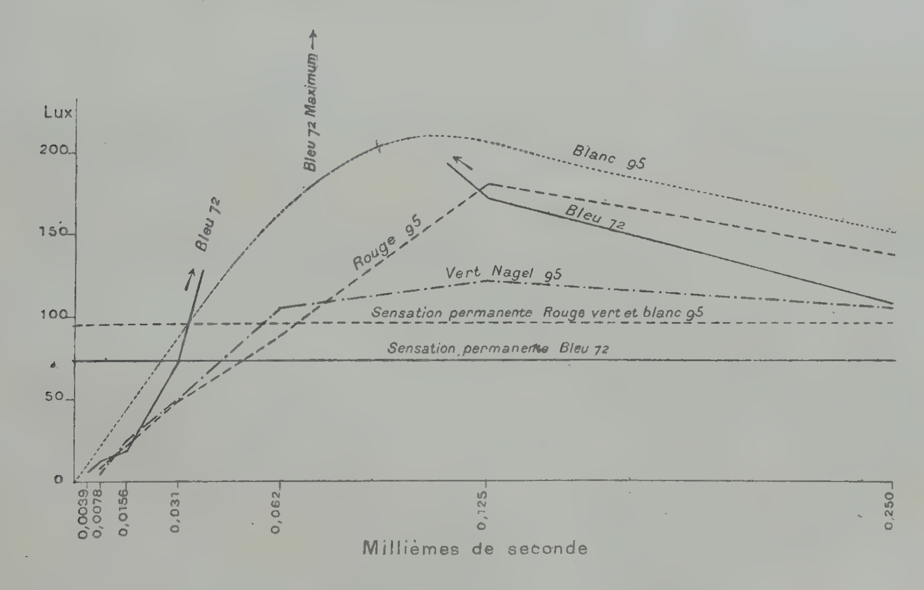
» 3° Au bout d'un temps d'autant plus court que la lumière est plus forte, la courbe s'infléchit, passe par un maximum et tend ensuite lentement vers la sensation permanente, qu'elle atteint au bout de 2 à 3 secondes. Ce temps est très long par rapport à ceux qui correspondent au premier passage par la valeur de la sensation permanente et par la valeur du maxi-

mum, car ceux-ci sont de l'ordre du dixième de seconde pour les éclats les plus faibles dont nous nous sommes servis, et de l'ordre du centième pour les plus forts.

» Nos courbes étant construites pour une dépense constante d'énergie lumineuse, par unité de temps et par unité de surface rétinienne, nous donnent une indication précise sur la sensibilité de la rétine à chaque instant. Elles nous donnent donc la marche du phénomène de l'adaptation de la rétine à la lumière.

» Nous voyons que, pendant les deux premières périodes ci-dessus décrites, la sensation croît proportionnellement au temps, c'est-à-dire à la quantité d'énergie dépensée sur la rétine depuis l'origine du temps. C'est ce qu'on peut appeler la *période d'addition*. L'inflexion de la courbe au bout de cette période montre que la rétine devient moins sensible; une même dépense d'énergie produit une augmentation de sensation moindre qu'au début. C'est une première manifestation de la fatigue de la rétine et des réflexes de défense qui en sont la conséquence. La lumière continuant à agir, les phénomènes de fatigue et de défense deviennent assez grands pour que non seulement la sensibilité, mais la sensation elle-même diminue, malgré la continuation de l'action extérieure.

» Nous savons que la sensation est accompagnée d'une dépense de pourpre visuel, ainsi que de la migration du pigment rétinien qui diminue la surface attaquable par



la lumière, et qui limite de cette manière la dépense possible de pourpre par unité de surface et par unité de temps; les deux phénomènes font partie : le premier des phénomènes de fatigue, le second des réflexes de défense. L'ensemble des deux doit évidemment donner à la courbe un aspect analogue à celui que nous avons décrit et

conforme en tout à l'expérience, car ces phénomènes doivent se manifester d'autant plus vite et l'abaissement après le maximum doit être d'autant plus grand que la lumière est plus intense.

» Ces vues sont encore corroborées par le rapprochement des résultats de l'examen des courbes relatives à la lumière colorée et de l'expérience sur la fatigue à longue échéance décrite dans notre dernière Note. On voit, en effet, immédiatement que la couleur pour laquelle, à égalité d'éclat, le maximum est le plus marqué, est le bleu, qui donne aussi la fatigue la plus longue à disparaître; le vert est, aux deux points de vue, la couleur qui donne les phénomènes les moins marqués. Nous avons fait reproduire ci-dessus trois courbes caractéristiques qui font sauter le phénomène aux yeux, en y joignant la courbe correspondante relative au blanc.

» Nous avons donc le droit d'appeler *ondulation de fatigue* le rapport $\frac{S_m - S}{S}$ en appelant S la sensation permanente et S_m la sensation maxima. Ce rapport, sans nous donner une mesure mathématique de la fatigue rétinienne due à l'emploi d'une lumière donnée, nous donne cependant une indication précieuse sur ce phénomène.

» Nous pouvons donc résumer ainsi nos expériences :

» Le bleu produit, à égalité d'éclat, une fatigue très supérieure au blanc.

» Le rouge produit une fatigue à peu près égale à celle du blanc de même éclat.

» La région moyenne du spectre (vert de Nagel) produit une fatigue beaucoup plus faible que celle du blanc de même éclat. On voit même (figure de la Note précédente), pour cette dernière couleur, avec un éclat égal à celui d'un papier blanc éclairé par 25 lux (Sulzer), l'ondulation de fatigue disparaître complètement, alors que l'acuité visuelle donnée à l'œil est déjà très bonne.

» Le blanc qui nous a servi de comparaison n'est pas celui de la lumière solaire, impossible à obtenir assez constante, mais celui d'un bec Auer.

» Nous nous réservons d'étudier ultérieurement les diverses sources usuelles au point de vue qui nous occupe. Nous nous contenterons de dire maintenant en conclusion pratique de notre étude : *les sources modernes à très haute température comme l'arc électrique ou les lampes à incandescence très poussées, sont nuisibles à l'œil, au lieu que les manchons à incandescence, dont l'émission est surtout dans le vert, sont au contraire très favorables au point de vue de l'hygiène oculaire. On devrait toujours imprimer sur du papier teinté de rose, ou de jaune.*

» Qu'il nous soit permis maintenant de tirer de tout cela encore une conséquence philosophique. On sait depuis Langley que la radiation qui, à égalité d'énergie, donne à l'œil la meilleure acuité visuelle est le jaune vert. Ch.-Ed. Guillaume a fait remarquer qu'elle coïncide à peu près avec le

maximum d'énergie du spectre solaire, et que, par conséquent, l'œil avait évolué de manière à utiliser le mieux possible la radiation solaire. Mais le sens lumineux semblait ne pas se conformer à la loi de l'évolution : le bleu produit une même notion d'éclat avec une énergie beaucoup plus faible que le vert ou le rouge. Les faits actuels nous montrent au contraire que le bleu se conforme à la loi générale. Ce que l'évolution doit réaliser, en effet, c'est *le fonctionnement le plus économique des organes*, et la grandeur de l'énergie extérieure qui le produit importe peu ; ce qui importe, c'est l'économie en énergie physiologique, et celle-ci est certainement d'autant plus grande que la fatigue est moindre. Nous pouvons donc dire :

» *Les radiations moyennes du spectre, pour lesquelles il présente son maximum d'énergie, sont celles pour lesquelles l'œil humain fonctionne le plus économiquement.* »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Émission de rayons n (rayons de Blondlot) par l'organisme humain, spécialement par les muscles et par les nerfs.* Note de M. **Aug. Charpentier**, présentée par M. d'Arsonval.

« En répétant à mon laboratoire, et dans des conditions diverses, quelques-unes des expériences qu'a instituées M. Blondlot sur la production et les effets des rayons *n*, et dont il a bien voulu me rendre témoin, j'ai eu l'occasion d'observer une série de faits nouveaux qui me paraît avoir une certaine importance au point de vue physiologique.

» On sait qu'une manière commode d'observer les rayons de Blondlot est de les recevoir dans l'obscurité sur une substance phosphorescente assez peu lumineuse dont ils augmentent l'éclat. Il faut ensuite naturellement les différencier d'autres agents physiques produisant le même effet. On peut aussi prendre comme objets d'épreuve des substances fluorescentes; ainsi je me suis servi souvent avec avantage de platino-cyanure de baryum dont je réglais l'intensité lumineuse à l'aide d'un sel de radium recouvert de papier noir et placé à une distance variable.

» Or j'ai reconnu d'abord que le petit objet phosphorescent ou fluorescent augmentait d'intensité lumineuse quand on l'approchait du corps. En outre cette augmentation est plus considérable au voisinage d'un muscle, et d'autant plus grande que le muscle est contracté plus fortement. Il en est de même au voisinage d'un nerf ou d'un centre nerveux, où l'effet augmente avec le degré de fonctionnement du nerf ou du centre. On peut par ce

moyen, et quoique l'observation soit assez délicate, reconnaître la présence d'un nerf superficiel et le suivre (nerf médian, nerf cubital, filets divers voisins de la peau).

» Ces effets ne s'observent pas seulement au contact de la peau, ils sont perçus à distance, à l'intensité près. Ils sont transmis à travers les substances transparentes pour les rayons *n* (aluminium, papier, verre, etc.), et arrêtés par l'interposition de substances opaques pour les mêmes rayons; plomb (incomplètement), papier mouillé. Ils ne sont pas dus à une augmentation de température au voisinage de la peau, car ils persistent quand on interpose plusieurs lames d'aluminium ou de carton séparées par des couches d'air et formant écran calorifique.

» Ces rayons se réfléchissent et se réfractent comme les rayons *n*. J'ai produit des foyers réels, manifestés par des maxima d'éclairement, à l'aide de lentilles de verre convergentes. La position de ces foyers, ou maxima quoique difficile à bien délimiter, m'a permis de reconnaître que l'indice de réfraction des rayons émis par le corps était tout au moins de l'ordre de grandeur de celui déterminé par M. Blondlot pour les rayons *n*.

» J'ai répété les mêmes expériences avec succès sur une lentille plan-convexe formée par de l'eau salée à 8 pour 1000 contenue dans une cupule d'aluminium.

» On pourrait se demander si le corps humain émet réellement ces rayons, ou s'il ne fait que les emmagasiner pendant le jour ou à la lumière, à la façon des corps insolés qu'étudie M. Blondlot. Or après un séjour nocturne de 9 heures dans une complète obscurité, les phénomènes se montrent les mêmes, et plus faciles à observer encore à cause de l'adaptation plus parfaite de l'œil.

» Il me semble donc démontré dès maintenant que le corps humain émet des rayons *n*, et que dans l'organisme ce sont les tissus dont le fonctionnement est le plus intense qui les émettent en plus grande quantité. Il y a là en particulier une nouvelle méthode d'étude pour l'activité musculaire et nerveuse, et l'importance de ces nouveaux faits est capitale en ce qui concerne cette dernière, les réactions extérieures du système nerveux étant nulles jusqu'à présent, puisqu'on n'apprécie ses effets que secondairement par la contraction musculaire ou par la sensation.

» Il y a là en outre la base de nouvelles méthodes d'explorations cliniques. On peut par exemple, avec quelque attention, délimiter l'aire du cœur, organe en activité musculaire presque continuelle, et un petit objet luminescent promené dans la région cardiaque au voisinage de la surface

cutanée manifeste par ses changements d'éclat la limite et la surface de projection de cet organe. Nous reviendrons prochainement sur la délimitation extérieure des centres nerveux, et d'autres organes encore à l'étude.

» Le champ de cette nouvelle méthode est donc très vaste, et ces conséquences de la belle découverte de M. Blondlot pourront permettre de nombreuses études dans l'ordre physiologique et médical. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du mélange oxygène et acide chlorhydrique sur quelques métaux*. Note de M. CAMILLE MATIGNON.

« Dans une Note précédente [1] j'ai démontré que le mélange oxygène et acide chlorhydrique attaquait l'or, le platine, le tellure à des températures bien inférieures à la température d'oxydation du gaz chlorhydrique par l'oxygène. Des expériences nouvelles m'ont permis de généraliser cette réaction; tous les métaux de la mine du platine sont chlorurés par ce mélange.

» *Palladium*. — Le palladium qui se rapproche de l'argent est attaqué à froid. Une petite lame de palladium pesant 2g,6, abandonnée au contact d'une solution chlorhydrique concentrée dans un flacon plein d'oxygène, a diminué de poids régulièrement en même temps que la solution prenait une teinte brune de plus en plus foncée; après quelques semaines, 0g,23 de palladium étaient passés en solution. La solution, qui présente tous les caractères du palladium, a permis d'isoler le chlorure palladeux $PdCl^2$.

» *Ruthénium*. — Le ruthénium a été employé seulement sous forme de mousse. A la température ordinaire, il se produit une attaque manifeste, mais extrêmement lente; on peut la reconnaître grâce à la teinte foncée de la solution chlorhydrique de chlorure qui s'accentue avec le temps. Après plusieurs mois de contact, on peut caractériser le ruthénium et un mélange d'hyposulfite de soude et d'ammoniaque qui fournit une coloration pourpre.

» En tube scellé à 125°, la chloruration est complète après quelques heures, l'oxygène contenu dans le tube est absorbé en totalité et la solution concentrée abandonne des cristaux d'un chlorhydrate de chlorure.

» *Iridium*. — L'iridium fondu, abandonné à l'air au contact de la solution chlorhydrique, ne colore pas cette solution à moins qu'il ne contienne du fer; il n'y a donc pas d'attaque à froid. Le même iridium maintenu en présence des mêmes réactifs dans un tube scellé pendant 6 à 8 heures à la température de 150° est attaqué nettement, la liqueur brunit; une dose notable d'oxygène est absorbée, comme on le constate à l'ouverture. Les chlorures d'ammonium, de potassium, de césium préci-

(1) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1497.

pitent la liqueur en donnant les chloroiridates correspondants dont la forme et surtout la couleur caractérisent la présence de l'iridium.

» L'iridium mousse s'attaque plus facilement que le précédent.

» *Rhodium.* — Les essais ont été faits avec du rhodium en grenailles. Il n'est pas attaqué à froid, mais à 150°, la chloruration, quoique lente, devient très nette, la solution prend alors la belle teinte rose des sels de rhodium; à 200° la dissolution est plus rapide et dans le même temps la teinte rose se fonce davantage.

» Le rhodium, isolé de la solution puis réduit par l'hydrogène, est dissous dans le bisulfate de potassium. Le produit d'attaque repris par l'eau donne une solution jaune que l'acide chlorhydrique fait virer au rouge.

» Dans une expérience un peu prolongée il fut possible de dissoudre plus de 1^{dg} de rhodium.

» Th. Wilm (1) avait reconnu que le rhodium actif précipité de ses solutions par le fer, le zinc, se dissolvait facilement dans l'acide chlorhydrique au contact de l'air.

» *Osmium.* — A l'état de mousse, il passe lentement en solution à la température de 150°, la liqueur prend alors une teinte jaune vert tout à fait caractéristique de la présence de l'osmium.

» Le mélange oxygène et acide chlorhydrique constitue donc un agent chlorurant d'une grande généralité, comme le faisaient prévoir des considérations théoriques (2). Il forme en outre un excellent réactif pour déceler la présence du fer dans l'or, l'iridium et le rhodium fondus. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution et les propriétés des aciers au silicium.* Note de M. Léon Guillet, présentée par M. Ditte.

« De nombreuses recherches ont déjà été faites sur la constitution des ferrosiliciums et sur l'influence que pouvait avoir le silicium sur les propriétés du fer.

» Poursuivant les recherches que nous avons entreprises sur des aciers spéciaux, nous avons étudié deux séries d'aciers au silicium, tant au point de vue micrographique qu'au point de vue mécanique.

» *Micrographie.* — Quel que soit le pourcentage en carbone des aciers, les vues micrographiques sont semblables pour une même dose de silicium.

» Elles ne diffèrent que par la plus ou moins grande quantité de perlite ou de graphite :

» De 0 à 5 pour 100 de silicium, les aciers ont même structure que les aciers au carbone; le silicium s'y trouve à l'état de dissolution dans le fer;

---

(1) *Berichte*, t. XIV, p. 629.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1497.

» De 5 à 7 pour 100, on voit de la perlite et du graphite; le graphite est entouré de plages blanches plus ou moins importantes, dont nous n'avons pu définir la nature;

» De 7 à 18 pour 100, on ne voit que des plages blanches, souvent bordées de graphite; parfois on distingue autour de ce graphite quelques éléments brillants;

» De 11 à 30 pour 100, on trouve des cristaux qui se développent au fur et à mesure que le pourcentage en silicium est plus élevé, et qui sont entourés d'un eutectique.

» *En résumé*, nous distinguons dans les aciers au silicium 3 groupes principaux :

» *Premier groupe*. — Aciers dont tout le carbone est combiné de 0 à 5 pour 100 de silicium;

» *Deuxième groupe*. — Aciers dont le carbone est en partie à l'état combiné, en partie à l'état de graphite, de 5 à 7 pour 100 de silicium;

» *Troisième groupe*. — Aciers dont tout le carbone est à l'état de graphite. Ce sont ceux renfermant plus de 7 pour 100 de silicium.

» Mais ce dernier groupe doit être subdivisé :

» 1° Aciers formés par une solution fer-silicium et contenant des quantités très faibles qui se présentent sous forme de grains brillants, lesquels correspondent nettement à la formule Fe^2Si; ils ont pu être isolés par le chlorure de cuivre ammoniacal.

» Ce composé est toujours en petites quantités, 0,1 pour 100 au maximum.

» 2° Aciers renfermant des cristaux très nets qui ont pu être isolés par la méthode indiquée par MM. Carnot et Goutal et qui correspondent bien à la formule FeSi.

» *Essais mécaniques*. — Les aciers à 0,200 de carbone et renfermant moins de 7 pour 100 de silicium sont seuls susceptibles d'être laminés; il en est de même des aciers à 0,900 de carbone et qui contiennent moins de 5 pour 100 de silicium.

» Ces aciers seuls ont été étudiés au point de vue mécanique.

» Les résultats de ces recherches peuvent être résumés comme il suit :

» La charge de rupture et la limite élastique sont plus élevées dans les aciers au silicium que dans les aciers ordinaires à même teneur en carbone; mais elle ne croît pas sensiblement avec la teneur en silicium. Leur résistance au choc (méthode Frémont) est peu élevée, leur dureté est plus grande que dans les aciers au carbone ordinaires.

Carbone.	Silicium.	R.	E.	A pour 100.	Σ.	Résistance au choc.	Chiffre de Brinell.
0,208	0,409	60,2	45,3	17	57,2	6	153
0,117	1,600	56,5	45,2	16	59,2	8	159
0,277	5,120	61,7	52,6	0	0	0	248

» Les résultats obtenus avec le dernier de ces aciers s'expliquent par la présence du graphite.

Carbone.	Silicium.	R.	E.	A pour 100.	Σ.	Résistance au choc.	Chiffre de Brinell.
0,878	0,433	115,2	62,5	5,5	10,4	2	302
0,835	1,156	103,9	62,5	4,5	10,4	4	293
0,968	2,090	105,4	76,8	3	0	3	277

» *Influence des traitements. Recuit.* — Un recuit à 900°, peu prolongé, adoucit les aciers au silicium; quand le temps est suffisamment long, il y a précipitation du carbone à l'état de graphite; l'acier devient très fragile et ne possède aucun allongement.

» *Trempe.* — La trempe durcit singulièrement les aciers au silicium; l'acier à 0,208 C et à 0,409 Si, nous a donné, après trempe à 850° dans l'eau à + 15°,

$$R = 83,8 - E = 50,9, \quad A \text{ pour } 100 = 9, \quad \Sigma = 28,5, \quad \text{Résistance au choc} = 6^{kgm}.$$

» D'une façon générale, la résistance au choc est plus élevée après trempe qu'avant.

» Dans les aciers à haute teneur en carbone, elle atteint 7^{kgm}, ce qui est très élevé pour des aciers possédant une charge de rupture de 140^{kg}.

» Ceci explique pourquoi les aciers au silicium sont particulièrement utilisés pour la confection des ressorts.

» *En résumé :* L'étude que j'ai faite de la constitution et des propriétés mécaniques des aciers au silicium montre que :

» 1° Seuls les aciers contenant moins de 5 pour 100 de silicium peuvent être utilisés;

» 2° Ces aciers offrent une plus grande résistance au choc après trempe qu'avant; cette résistance est relativement élevée pour les aciers à haute teneur en carbone;

» 3° Certaines anomalies existent entre la constitution déjà établie, et que nous avons retrouvée, des ferrosiliciums industriels et des aciers au silicium, notamment en ce qui est de l'existence du composé Fe^2Si;

» 4° Nos recherches, comme celles de M. Osmond, semblent prouver l'existence de deux solutions du silicium dans le fer; l'une serait probablement la solution Fe — Si; l'autre, la solution Fe — Fe^2Si. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle méthode de détermination des points critiques des fers et aciers.* Note de M. O. **Boudouard**, présentée par M. Troost.

« Au cours d'un travail présenté à l'*Iron and Steel Institute* de Londres, relatif à la détermination des points de transformations allotropiques du

fer et de ses alliages par la mesure des variations de la résistance électrique en fonction de la température [1], j'ai signalé l'importance des phénomènes de thermoélectricité qui se produisaient dans les échantillons des métaux étudiés; ces phénomènes étaient dus à une inégale répartition de la chaleur dans les barreaux, cette inégalité provenant elle-même du mode de chauffage employé et des phénomènes thermiques qui se produisent dans les barreaux aux points critiques. J'ai également montré que les courbes construites en prenant comme abscisses les températures du métal et comme ordonnées les pouvoirs thermoélectriques accusaient très nettement les points de transformations allotropiques de chaque métal.

» M. Saladin a décrit récemment [2] une méthode d'enregistrement photographique des points critiques des aciers dérivant du procédé Roberts-Austen et utilisant les phénomènes calorifiques qui accompagnent les transformations moléculaires des métaux, phénomènes mis en évidence par M. Osmond. Le grand avantage du dispositif de M. Saladin consiste en ce qu'il opère sur une plaque sensible fixe : on obtient des clichés exempts de toute erreur personnelle de l'observateur ; de plus, si l'on emploie un four à résistance électrique bien connu, une longue observation qui peut exiger une durée de 8 heures et plus ne dérange l'opérateur que trois fois, et quelques minutes chaque fois : pour donner le courant, pour le couper au bout d'un temps déterminé une fois pour toutes, enfin pour retirer la plaque sensible et la développer au bout d'un autre temps déterminé. La méthode instituée par M. Saladin permettant d'étudier et d'enregistrer tous les phénomènes susceptibles d'être représentés par une fonction à deux variables, sous la condition que chacune des deux variables puisse être représentée par la rotation proportionnelle d'un miroir, j'ai pensé l'utiliser pour l'enregistrement photographique des courbes de thermoélectricité. Dans ce cas particulier, j'ai pu encore simplifier le dispositif expérimental décrit dans le Mémoire de M. Saladin.

» *Description de l'appareil.* — La méthode de M. Saladin nécessite deux couples thermoélectriques, l'un destiné à donner les températures du métal étudié, l'autre les différences de température de ce métal et d'un métal de comparaison ne subissant pas de transformations aux températures auxquelles on fait les essais (platine, acier à

---

(1) *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1903 (I); *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale*, octobre 1903.

(2) *Réunion des membres français et belges de l'Association internationale des méthodes d'essais*, séance du 28 février 1903.

25 pour 100 de nickel). Dans la mienne, un seul couple, celui des températures, suffit; de plus il est inutile d'employer un métal de comparaison. Un galvanomètre sensible enregistre la différence de potentiel d'origine thermoélectrique existant entre les deux extrémités de l'échantillon du métal chauffé.

» Chaque barreau de métal employé mesure 10^{cm} de longueur et a un diamètre de 1^{cm}; il est percé en son milieu d'un trou de 5^{mm} de diamètre destiné à loger le couple thermoélectrique devant donner la température du barreau. A chacune des extrémités du barreau, on fait un trait de scie dans lequel on mate un fil de platine à l'aide d'un morceau de fil de fer; les deux fils de platine convenablement isolés sont mis en communication avec le galvanomètre sensible. Le tout est introduit dans un tube de porcelaine analogue à celui m'ayant servi pour mes recherches sur les résistances électriques et chauffé au moyen d'un four à résistance électrique qui permet d'atteindre la température de 1200° au bout d'une heure et demie.

» Le montage de l'appareil, tel qu'il est installé au Laboratoire de M. le professeur Le Chatelier, au Collège de France, comprend, en suivant la marche des rayons lumineux, les parties suivantes : 1° source lumineuse projetant directement un rayon lumineux sur le miroir du galvanomètre sensible; 2° galvanomètre sensible avec miroir renvoyant le rayon sous un angle quelconque dans un plan horizontal; 3° prisme à réflexion totale convenablement disposé, qui rend verticales les oscillations horizontales du rayon; 4° galvanomètre des températures avec miroir renvoyant le rayon sous un angle quelconque dans le plan horizontal; 5° lentille biconvexe permettant la mise au point; 6° écran en verre dépoli pour suivre à l'œil le phénomène, ou plaque photographique pour l'enregistrer.

» Comme source lumineuse, j'utilise un trou très petit percé dans une fenêtre de clinquant et éclairé par un bec Auer. Le galvanomètre sensible est du type Desprez-d'Arsonval avec aimants horizontaux; le galvanomètre des températures est un galvanomètre Le Chatelier qui donne une déviation de 14^{mm} à $14^{mm},5$ par 100° entre 445° et 1085°. Les miroirs sont plans et platinés. La chambre noire nécessaire au fonctionnement de tout l'appareil mesure environ $1^{m},50$ de longueur sur $0^{m},50$ de largeur; elle est installée sur une paillasse de laboratoire surmontée d'une hotte, à l'abri des trépidations du sol.

» Dans chaque expérience, la durée du chauffage est de 1 heure 15 minutes, et celle du refroidissement est au moins de 6 heures. Chaque fois, on a soin de tracer au préalable les axes des coordonnées sur la plaque sensible, en faisant osciller d'une petite quantité chacun des deux galvanomètres; cela se fait aisément en y lançant successivement le courant développé dans la soudure d'un couple thermoélectrique auxiliaire plongé dans la vapeur d'eau bouillante. L'échelle des températures est facilement déterminée; pour le point de fusion de l'or, on emploie l'artifice indiqué par M. Saladin.

» Dans une prochaine Note, je donnerai les résultats auxquels je suis arrivé en étudiant les aciers au nickel. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les fers météoriques.* Note de MM. F. Osmond et G. Cartaud, présentée par M. Moissan.

« Il nous a paru intéressant d'appliquer aux fers météoriques les procédés d'investigation actuellement usités pour l'analyse micrographique des fers et des aciers terrestres.

» Nous avons eu à notre disposition deux échantillons de fers octaédriques. M. Stanislas Meunier a bien voulu nous prêter une plaquette de fer de Caille et M. Paul Regnard une rognure provenant du découpage à la scie, fait dans ses ateliers, d'une météorite rapportée par M. Ward de la région de Tombouctou.

» On sait que les fers octaédriques se composent de trois constituants structuraux : la kamacite, la plessite et la tænite.

» La *kamacite* de Caille se résout en grains diversement orientés, ce qui peut faire soupçonner un recuit antérieur de la plaquette. La kamacite de Tombouctou, vierge de traitement thermique, est du type classique, avec nombreuses lignes de Neumann. La distribution de ces lignes sur une face taillée perpendiculairement à un axe quaternaire semble justifier les conclusions de Linck et montrer que les fers octaédriques sont bien des assemblages polysynthétiques de cinq cubes maclés suivant la loi de la fluorine (1). Mais nous ne pouvons rien affirmer, l'échantillon ayant subi une déformation notable.

» La *plessite* est dans tous les cas un mélange de kamacite et de tænite, ce qui confirme d'autres observations antérieures (2). Il en est de deux types, d'ailleurs connus : l'un reproduit, à petite échelle, la disposition générale de la météorite ; l'autre montre une division en grains de la kamacite, la tænite se rassemblant dans les joints des grains. Cette seconde disposition se produit quand un îlot de plessite est bordé de bandes de kamacite appartenant à des individus cristallins différents ; les grains de kamacite à l'intérieur de la plessite dépendent tantôt de l'un, tantôt de l'autre de ces individus adjacents.

» La *tænite* n'est homogène que sur les plus minces lamelles. Dès qu'elle acquiert quelque épaisseur, l'intérieur des lamelles passe progressivement à la kamacite, comme Tschermack l'avait observé sur Ilimaë (3). Le fait est donc usuel : il se rattache vraisemblablement à l'existence de ces bandes de passage, que l'attaque par les sels cuivriques ou mercuriques a révélées à Daubrée et à M. Stanislas Meunier (4) et, en tous

---

(1) *Apud* Cohen, *Meteoritenkunde*, p. 80.

(2) *Ibid.*, p. 104-108.

(3) *Ibid.*, p. 101.

(4) Stan. Meunier, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 685 et *Météorites* (*Encyclopédie Frémy*, t. II, Appendice, 2e Cahier).

cas, il explique les divergences considérables (de 13 à 34 pour 100 de nickel) relevées entre les différentes analyses de tænites ([1]). Ces divergences étaient inévitables, puisque les analyses, souvent au moins, ont été faites sur des mélanges.

» Prenons (*fig.* 1) les courbes de transformation magnétique des alliages de fer et de nickel pendant le refroidissement. Les ordonnées sont les températures et les abscisses les compositions centésimales. On a supposé, pour plus de simplicité, que les deux transformations du fer coïncidaient dans tous les cas, ce qui n'est pas exact pour les alliages au-dessous de 10 pour 100 environ. Les lignes pleines ABCD repré-

Fig. 1.

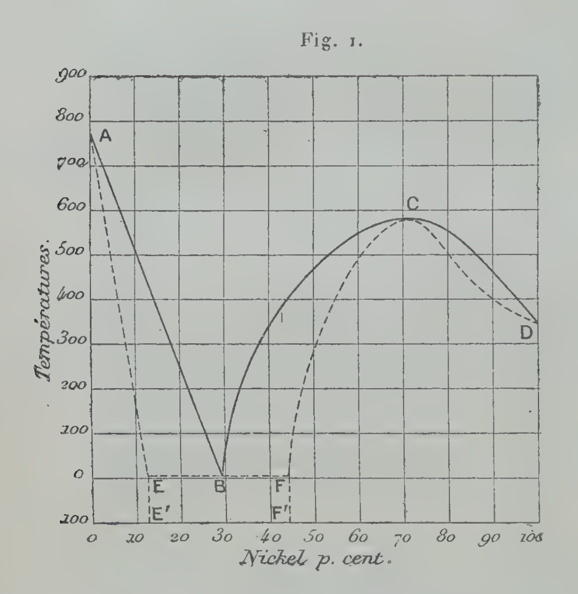
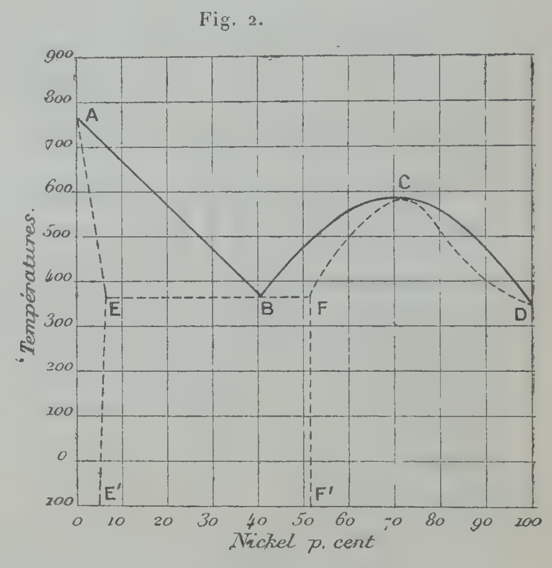


Fig. 2.



sentent le début des transformations et sont connues assez exactement par les expériences de Hopkinson, de MM. Le Chatelier, Guillaume, Dumont, Dumas, Guillet et de l'un de nous. Les lignes pointillées AE, FC, CD représentent la fin des transformations : les expériences citées fournissent des renseignements qui permettent de les tracer dans leur allure générale. Les lignes EF, EE′, FF′ sont hypothétiques.

» Tel quel, ce diagramme nous avait été dessiné, dès le mois d'octobre 1900, par Bakhuis Roozeboom, dans une communication privée, comme la conséquence la plus probable des faits alors connus, cela sous toutes réserves. Et tout ce que l'on a trouvé depuis n'a fait que confirmer ces sagaces prévisions.

» D'après ce diagramme, les alliages dont la teneur en nickel est inférieure à OE pour 100 sont une solution solide non saturée de nickel dans le fer, solution homogène du type cristallin du fer α : elle correspond aux fers météoriques dits *cubiques*, formés de kamacite pauvre en nickel.

([1]) *Apud* Cohen, *Meteoritenkunde*, p. 101.

» Les alliages dont la teneur en nickel est supérieure à OF pour 100 sont une solution homogène non saturée de fer dans le nickel, du type cristallin du nickel α. Les météorites de cette composition sont très rares et leur origine est mise en doute.

» Les alliages dont la teneur en nickel est comprise entre OE et OF sont des mélanges de deux solutions solides saturées contenant respectivement OE et OF pour 100 de nickel.

» La solution à OE pour 100 est la kamacite, la solution à OF pour 100 est la tænite. Cette classe comprend tous les fers météoriques octaédriques.

» En d'autres termes, les fers météoriques, soit qu'ils aient passé par l'état liquide, soit qu'ils aient été formés, comme le pense M. Stanislas Meunier, par réduction de chlorures (les deux origines sont d'ailleurs également vraisemblables), ont été, au-dessus des lignes ABCD, des solutions solides homogènes de fer γ et de nickel β. Au refroidissement, cette solution a laissé déposer, selon sa teneur, de la kamacite suivant AB, ou de la tænite suivant BCD, de la kamacite et de la tænite simultanément suivant EF. La plessite est l'eutectique kamacite-tænite.

» Maintenant, la figure 1 est tracée d'après les alliages terrestres. Les transformations y subissent des retards considérables dans la série dite *irréversible*. Pour un refroidissement infiniment lent, comme a dû l'être celui de planètes, le diagramme de refroidissement doit plutôt coïncider avec celui que nous obtenons au chauffage (*fig.* 2). La théorie reste d'ailleurs la même, et l'on explique ainsi que la liquation ait pu se faire, à une température relativement élevée, dans les météorites, alors qu'elle est impossible dans nos alliages quand le commencement des transformations est abaissé au voisinage de la température ordinaire.

» Les fers météoriques représentent, par suite de la lenteur extrême du refroidissement, l'état d'équilibre normal des alliages de fer et de nickel. Tous nos alliages terrestres correspondants sont métastables. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du sesquiséléniure d'iridium.* Note de MM. C. CHABRIÉ et A. BOUCHONNET, présentée par M. H. Moissan.

« Parmi les quatre combinaisons du soufre et de l'iridium qui ont été décrites, une seule paraît avoir une existence indiscutable, c'est le sesquisulfure d'iridium. On sait, en effet, que Berzelius et Böttger n'étaient pas d'accord sur les propriétés du composé qu'ils ont décrit comme étant le

protosulfure, que le bisulfure n'est pas mieux défini, et que le trisulfure de Berzelius semble bien être un dérivé du ruthénium et non de l'iridium.

» Il était donc raisonnable, dans l'étude des combinaisons séléniées, de chercher à obtenir d'abord le séléniure correspondant au sesquisulfure.

» Comme ce sulfure a été préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré réagissant à chaud sur une solution de sesquichlorure d'iridium, nous avons fait passer un courant d'hydrogène sélénié dans une semblable solution en chauffant légèrement.

» L'hydrogène sélénié a été obtenu en préparant d'abord du séléniure de fer par combinaison directe du sélénium et du fer en limaille, puis en attaquant ce protoséléniure de fer par l'acide chlorhydrique en ayant soin de laver le gaz dans de l'eau avant de le diriger dans la solution du sel d'iridium. Nous avons obtenu de cette manière un précipité noir qui a été recueilli par filtration, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sélénié et séché dans le vide.

» La poudre sèche est noire, brillante, et ne semble pas cristallisée. On ne peut, d'ailleurs, pas constater son action sur la lumière polarisée, parce qu'elle est absolument opaque.

» Comme l'acide azotique ordinaire ne l'altère ni à froid ni à chaud, on peut la laver avec ce réactif afin d'être assuré que le produit ne contient pas de sélénium libre.

» L'acide azotique fumant réagit un peu si l'on fait l'opération à 250° en tube scellé; la liqueur prend une couleur verdâtre.

» Le mélange d'azotate, de chlorate et de carbonate de potassium au rouge n'attaque qu'incomplètement le séléniure d'iridium.

» C'est l'eau régale qui parvient le mieux à le dissoudre à chaud après un temps fort long et lorsque les acides azotique et chlorhydrique sont en proportions égales.

» Pour *analyser* le produit, on le chauffe pendant 6 à 7 heures avec un poids d'eau régale 100 fois supérieur au sien (20^{g} de réactif pour $0^{g},200$ de séléniure) et l'on renouvelle l'eau dissolvante à mesure que son volume diminue jusqu'à complète dissolution, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès.

» On laisse refroidir, on ajoute de l'eau et un fort excès d'acide chlorhydrique et l'on dose le sélénium par la réduction de l'acide sélénieux au moyen du gaz sulfureux (procédé Berthier). Il faut que le gaz sulfureux passe pendant une journée entière dans la solution à la température du bain-marie. On recueille le sélénium qui est pesé par la méthode des filtres tarés.

» Si, à la liqueur dans laquelle le sélénium s'est précipité, on ajoute du bisulfite de soude afin de la rendre moins acide, et que l'on continue à faire passer le gaz sulfureux, l'iridium se précipite à son tour en poudre noire. Il n'y a pas moyen de se tromper et de ne pas saisir le moment où, tout le sélénium s'étant précipité, l'iridium n'a pas encore été mis en liberté. Le sélénium, au moment où il se précipite, est rouge (variété γ), puis il se concrète en une masse noire qui se rassemble au fond de la liqueur claire, tandis que l'iridium se précipite tout de suite en une poudre noire.

» D'ailleurs, l'iridium ne se précipite pas tant que la liqueur est fortement chlorhydrique. Enfin, nous nous sommes assurés que le premier précipité oxydé ne donnait

pas de résidu fixe à la calcination et que le second était entièrement inattaquable par l'acide nitrique.

» Les chiffres des analyses concordent bien avec la formule Ir^2Se^3 qui correspond au sesquiséléniure.

» Nous avons pensé réussir à obtenir ce produit sous la forme cristallisée en chauffant ses éléments constituants dans un tube scellé de verre de Bohême maintenu résistant à la température du rouge, pendant 8 heures, au moyen d'un garnissage en sable interposé entre le tube de verre et la gaine de fer qui le contenait et qui subissait directement l'action de la chaleur.

» C'est la disposition qui a été imaginée autrefois par Friedel dans son travail sur les thiohypophosphites (1) et qui a été aussi employée, par lui et par l'un de nous, pour obtenir les séléniohypophosphites cristallisés (2).

» Dans le cas actuel, le résultat a été fort médiocre. En mettant, dans une expérience, les éléments en proportions théoriques, et, dans une autre, un excès de sélénium qu'on enlevait ensuite, avec de l'acide nitrique, nous avons obtenu une masse noire confusément cristalline qui se différenciait surtout du produit précédemment décrit, préparé par voie humide, par une résistance beaucoup plus grande encore aux réactifs.

» Ainsi, ni l'eau régale, ni l'eau de brome, ni le mélange des nitrates et chlorates alcalins n'ont eu d'action. Nous l'avons fondu à haute température avec le fluorure de plomb sans provoquer de double décomposition.

» Le sesquiséléniure d'iridium doit donc être préparé par voie humide comme le sesquisulfure, et il est amorphe comme lui. »

CHIMIE. — *Sur les acétates alcalino-terreux*. Note de M. **Albert Colson**, présentée par M. G. Lemoine.

« Le chlore, agissant à froid sur l'acétate de plomb en solution acétique, fait apparaître la tétravalence de ce métal ; tandis qu'au contact de l'acétate de baryte, il ne modifie pas la bivalence du baryum et le transforme principalement en acétochlorure $BaCl.C^2H^3O^2$ cristallisé avec 1^{mol} d'acide acétique (3).

» A la suite de cette constatation, j'ai cherché à produire par le même

(1) Ch. Friedel, *Comptes rendus*, t. CXIX, 1894, p. 160.

(2) Ch. Friedel et C. Chabrié, *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, 1895, p. 163.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, octobre 1903, p. 660.

procédé les acétochlorures de magnésium et de calcium. Dans ce but, j'ai préparé les acétates de ces métaux, exempts d'eau, en usant de l'artifice dont je m'étais servi à l'endroit du plomb et de la baryte, c'est-à-dire en ajoutant à l'acide acétique une quantité suffisante d'anhydride. L'attaque de la magnésie par ce mélange fournit l'acétate $Mg(C^2H^3O^2)^2 + 1,5\,C^2H^4O^2$, identique au sel que l'on obtient en dissolvant le magnésium métallique dans l'acide acétique glacial.

» L'attaque de la chaux en morceaux par l'acide acétique, additionné d'anhydride, est lente : on constate à la longue un foisonnement qui quintuple le volume initial de la chaux et donne une masse volumineuse amorphe qui, filtrée, fortement comprimée et séchée dans le vide, répond à la constitution :

$$Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2$$

quelle que soit la nature de la chaux.

» Si l'on agit sur une petite quantité de chaux, $0^{gr},75$ pour 100^{gr} d'acide dissolvant, surtout par ébullitions suivies de refroidissements, on obtient des cristaux durs, grenus, transparents, ayant pour composition, eux aussi, $Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^2H^4O^2$.

» Cet acétate paraît donc exister sous divers états physiques, et la molécule d'acide acétique qui s'ajoute constamment au sel normal $Ca(C^2H^3O^2)^2$ n'est pas nécessairement caractéristique de la cristallisation du composé; c'est le point sur lequel j'insiste.

» La lenteur de l'attaque de la chaux par l'acide acétique pur, et l'inaction complète du même acide sur le marbre, m'ont conduit à étudier la solubilité de la chaux cristallisée, obtenue au four électrique, dans les liquides acétiques.

» Dans l'acide acétique pur en grand excès, la chaux cristallisée perd assez rapidement sa transparence; elle foisonne sans grand échauffement au point d'occuper, au bout d'une demi-heure, 5 à 6 fois le volume initial : le sel formé possède la constitution ci-dessus indiquée, et semble se transformer en cristaux par un contact de plusieurs semaines avec un excès d'acide acétique.

» L'anhydride acétique me paraissait devoir réagir sur la chaux cristallisée plus énergiquement que l'acide acétique cristallisable à cause du dégagement de chaleur considérable qui résulte de l'union directe des deux corps.

» L'expérience prouve au contraire qu'il n'y a aucune action si l'on opère dans des tubes bien secs et scellés à la lampe pour éviter l'humidité atmosphérique. Même à la température de 137° après 10 minutes d'ébullition, la chaux reste transparente et ne varie pas de poids. Toutefois, si l'on ajoute de l'acide acétique au mélange de chaux et d'anhydride, l'attaque se fait à froid et avec l'allure de l'attaque par l'acide acétique pur. Cette sorte de catalyse tient peut-être à ce que l'acide acétique se renouvelle constamment dans cette réaction

$$CaO + C^4H^6O^3 + 2(C^2H^4O^2) = Ca(C^2H^3O^2)^2 + C^4H^6O^3, H^2O,$$

l'hydrate $C^4H^6O^3, H^2O$ formant aussitôt $2\,C^2H^4O^2$.

» Ajoutons que la chaux de marbre obtenue à 1000° durcit dans l'anhydride acétique par suite d'une transformation superficielle en acétate.

» *Action du chlore.* — 100^g d'acide acétique dissolvent 6^g à 7^g d'acétate calcique vers 100° et deux fois moins vers 20°. Le même poids d'acide dissout environ 10^g d'acétate magnésien à 15°. Si l'on sature de chlore sec l'une ou l'autre de ces solutions, il se dépose des corps solides qui ont l'aspect et la composition des acétates mis en solution. Il semble donc que le chlore n'a pas réagi. Cependant, en évaporant dans le vide une solution magnésienne saturée de chlore depuis 2 jours, j'ai constaté que le résidu solide renfermait du chlore précipitable par l'azotate d'argent, mais dont la proportion ramenée à $MgCl^2$ correspond à peine à 2 pour 100 du magnésium initialement dissous.

» Toutefois, si l'on ajoute 1 à 2 pour 100 d'eau aux solutions acétiques de magnésium ou de calcium, saturées de chlore, elles prennent la teinte jaune des composés oxygénés du chlore, et il sort de la solution magnésienne plus concentrée, des mélanges d'acétate et de chlorure de magnésium hydratés en proportions variables. Dans certaines expériences, j'ai même isolé d'assez gros cristaux déliquescents de chlorure de magnésium hexa-hydraté $MgCl^2, 6H^2O$. L'eau facilite donc l'action du chlore sur les dissolutions acétiques de magnésium ; le métal est partiellement transformé en chlorure, mais *dans aucun des cas précités je n'ai obtenu d'acétochlorure de calcium ou de magnésium.* »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des acides bromosuccinique et bibromosuccinique sur les bases pyridiques et quinoléiques.* Note de M. **Louis Dubreuil**, présentée par M. Haller.

« Dans une Communication antérieure (*Comptes rendus*, t. XXXII, p. 418), M. Simon et moi avons brièvement indiqué la formation d'acide fumarique dans l'action de la pyridine et la quinoléine sur l'acide monobromosuccinique en solution alcoolique. J'ai entrepris de préciser l'étude de cette réaction et de la généraliser dans différentes directions. Ce sont les premiers résultats obtenus qui font l'objet de la présente Communication : ils portent sur l'action des acides bromosuccinique et bibromosuccinique sur la pyridine, la quinoléine et la quinaldine successivement en solution aqueuse et en solution alcoolique.

» *Acide bromosuccinique.* — Cette action consiste le plus souvent dans l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique :

$$CO^2H - CHBr - CH^2 - CO^2H \rightarrow CO^2H - CH = CH - CO^2H.$$

» En solution alcoolique il y a pour les trois bases étudiées formation du fumarate correspondant : fumarate monopyridique, monoquinoléique, diquinaldique, avec un rendement quantitatif.

» Ces sels, en cristaux aciculaires blancs, fondent respectivement à 193°, 153° et 104°. Leur analyse complète a été effectuée, et l'on a isolé leur acide qui a été caractérisé comme acide fumarique par l'examen de ses propriétés et l'analyse de son sel d'argent.

» Les choses ne se passent plus de même en liqueur aqueuse. Dans ces conditions la pyridine seule se comporte comme précédemment et donne le même fumarate ; la quinoléine transforme l'acide bromé en oxyacide et l'on obtient le malate monoquinoléique : quant à la quinaldine, elle se combine simplement à l'acide pour donner le bromosuccinate diquinaldique.

» Tous ces sels, bien cristallisés, ont été analysés complètement. Le malate monoquinoléique fond à 151° : l'acide malique qu'on en extrait est inactif; le bromosuccinate diquinaldique, extrêmement soluble dans l'eau, est très altérable : par simple dissolution dans l'alcool chaud il est transformé en un mélange de fumarate et de bromhydrate de quinaldine. Il fond à 57°.

» *Acide bibromosuccinique.* — Il y a également lieu ici de distinguer suivant la nature du solvant employé.

» En solution alcoolique, l'acide n'est pas altéré : on recueille les bibromosuccinates monopyridique, diquinoléique et monoquinaldique : la seule différence porte donc sur le nombre des molécules de base combinées à l'acide, et ceci est indépendant des proportions relatives de la base et de l'acide. L'on a toujours obtenu les mêmes sels en faisant varier la proportion de base de 1^{mol} à 4^{mol} pour 1 d'acide.

» Tous ces sels sont bien cristallisés : on a fait leur analyse complète et isolé leur acide : ils fondent respectivement, le sel monopyridique à 137°, le sel diquinoléique à 108° et le monoquinaldique à 133°.

» En solution aqueuse, il y a, au contraire, enlèvement d'acide bromhydrique

$$\text{(I)}\quad CO^2H - CHBr - CHBr - CO^2H \rightarrow CO^2H - CBr = CH - CO^2H,$$
$$\text{(II)}\quad CO^2H - CBr = CH - CO^2H \rightarrow CO^2H - C \equiv C - CO^2H.$$

» Dans le cas de la pyridine et de la quinoléine, les 2^{at} de brome sont ainsi éliminés : il y a création d'une liaison acétylénique (II), et l'on peut isoler les acétylènes dicarbonates, monopyridique et monoquinoléique. En outre, au moins dans le cas de la pyridine, on peut isoler le terme intermédiaire (I) de la débromuration, le bromofumarate monopyridique.

» Pour la quinaldine, la débromuration est incomplète (I) et l'on n'a pu obtenir que le bromomaléate monoquinaldique sans constater la formation d'acétylène dicarbonate.

» L'acétylène dicarbonate monopyridique se décompose à 210°, ainsi que l'acétylène dicarbonate monoquinoléique : le bromofumarate monopyridique se décompose à 200° et le bromomaléate monoquinaldique fond à 130°. Tous ces sels cristallisent bien : on les a analysés complètement et l'on a extrait leurs acides qui ont été caractérisés par leurs propriétés.

» En résumé, l'action des bases pyridiques et quinoléiques sur les dérivés bromés de l'acide succinique varie avec la nature de la base et celle du solvant : elle conduit, suivant le cas, aux acides malique, fumarique, bromofumarique, bromomaléique et acétylène dicarbonique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau phénol triiodé.* Note de M. P. **Brenans**, présentée par M. A. Haller.

« Dans des Communications antérieures ([1]), j'ai fait connaître les isomères diiodés du phénol $OH - C^6H^3I^2$ 1.2.4, 1.2.6, 1.3.6, 1.3.5 et 1.3.4 ainsi que les nitrobenzènes et les anilines iodés qui leur ont donné naissance. Je me propose de décrire ici les composés iodés que j'ai obtenus en partant de l'*orthonitraniline diiodée* $AzH^2 - C^6H^2I^2 - AzO^2$ 1.4.6.2 par la série des réactions suivantes : Le sulfate diazoïque de cette nitraniline a été décomposé avec l'iodure de potassium et changé en un *nitrobenzène triiodé* $AzO^2 - C^6H^2I^3$ 1.3.5.6. Ce dérivé nitré a donné par réduction une *aniline triiodée* $AzH^2 - C^6H^2I^3$ 1.3.5.6. Cette base a été diazotée et le diazo chauffé en présence d'eau m'a fourni le *phénol triiodé* $OH - C^6H^2I^3$ 1.3.5.6. Je vais indiquer les conditions dans lesquelles ces transformations ont été effectuées et exposer les propriétés de ces corps nouveaux.

» I. Nitrobenzène triiodé, $AzO^2 - C^6H^2I^3$ 1.3.5.6. — Pour diazoter l'orthonitraniline iodée $AzH^2 - C^6H^2I^2 - AzO^2$ 1.4.6.2, on dissout 30g de ce composé dans 120cm³ d'acide sulfurique. La solution est versée, peu à peu et en agitant, dans 125cm³ d'eau glacée; le sulfate de cette base se précipite ainsi très divisé. Au mélange refroidi

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 831; t. CXXXIV, p. 357; t. CXXXV, p. 177; t. CXXXVI, p. 236 et 1077.

et maintenu vers 5°, on ajoute en continuant à agiter une solution de $5^g,75$ de nitrite de soude dans 50^{cm^3} d'eau, puis on laisse la température remonter vers 15°.

» Pour obtenir le nitrobenzène triiodé, on verse goutte à goutte dans la solution de ce diazo une dissolution concentrée de 13^g d'iodure de potassium; de l'azote se dégage et un précipité coloré se sépare. On achève la réaction en chauffant peu à peu la liqueur vers 60°; après refroidissement et dilution, on purifie le précipité total obtenu par dissolution dans l'alcool bouillant. La solution maintenue à l'ébullition 4 heures avec du noir animal, puis filtrée, laisse déposer à froid un corps formé de prismes dont la formule de composition est $AzO^2 — C^6H^2I^3$; c'est l'isomère 1.3.5.6.

» Il cristallise en gros prismes jaunes fusibles à 124°. Soluble à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool, il est plus soluble dans les autres solvants usuels.

» II. Aniline triiodée, $AzH^2 — C^6H^2I^3$ 1.3.5.6. — Le corps précédent est réduit et changé en *aniline triiodée* 1.3.5.6 au moyen du protochlorure d'étain. A cet effet, on verse une dissolution alcoolique saturée chaude de 20^g de dérivé nitré dans une solution chlorhydrique de 28^g du sel d'étain, et l'on maintient quelques minutes la liqueur à l'ébullition. On distille une partie de l'alcool et l'on entraîne le reste avec la vapeur d'eau. On additionne le produit de la réaction d'un excès de lessive alcaline étendue et refroidie; on recueille la base ainsi séparée, on la lave et on la dissout dans l'alcool chaud. La solution filtrée laisse cristalliser à froid l'amine en aiguilles colorées. On l'obtient à l'état de pureté en faisant bouillir quelques heures sa solution alcoolique avec du noir animal.

» Cette *aniline triiodée* est en aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 116°. Peu soluble dans l'éther, la ligroïne, elle est plus soluble dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique.

» L'amide acétique correspondant $AzH — CO — CH^3 — C^6H^2I^3$ cristallise en fines aiguilles, soyeuses, volatilisables à partir de 200° et fondant à 227°. Ce corps est peu soluble dans les solvants organiques.

» III. Phénol triiodé $OH — C^6H^2I^3$ 1.3.5.6. — Pour diazoter l'*aniline triiodée* et la transformer en *triiodophénol*, on opère ainsi : dans 40^{cm^3} d'acide sulfurique refroidi vers 0°, on introduit par petites portions, et en agitant, $0^g,75$ de nitrite de soude, puis 4^g71 de la *triiodaniline*. Le mélange, agité encore 2 heures sans refroidir, est versé avec précaution dans 120^g de glace pilée contenue dans un ballon. On porte peu à peu la liqueur vers 60°, puis à l'ébullition à l'aide de vapeur d'eau qu'on fait arriver dans le vase relié avec un réfrigérant à reflux. Au bout de 30 minutes, on abandonne le tout au refroidissement. Pour purifier le produit de la réaction, formé d'une masse pâteuse, on le triture dans un mortier avec une solution alcaline étendue; une partie entre en dissolution. La solution filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique donne un précipité coloré qu'on traite par l'acide acétique étendu bouillant. Une partie du phénol se dissout et cristallise à froid en aiguilles incolores. En renouvelant plusieurs fois ce traitement, on obtient $1^g,50$ de *phénol triiodé*.

» Par évaporation de sa solution dans un mélange de benzène et de ligroïne, ce corps se sépare en aiguilles prismatiques, fusibles à 114°, très solubles dans les solvants organiques.

» Son éther éthylique $C^2H^5 — O — C^6H^2I^3$ 1.3.5.6 cristallise en fines aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 120°.

» L'ÉTHER ACÉTIQUE $C^2H^3O^2-C^6H^2I^3$ 1.3.5.6 est en fines aiguilles incolores, fusibles à 123°, solubles surtout à chaud dans l'alcool et l'acide acétique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréoisomérie dans les éthers camphocarboniques substitués et l'acide méthylhomocamphorique. Acide éthylcamphocarbonique.* Note de **J. MINGUIN**, présentée par M. Haller.

» *Méthylcamphocarbonates de méthyle stéréoisomères.* — Quand on méthyle le camphocarbonate de méthyle, on obtient le composé (α) $C^8H^{14}\langle{}^{C\langle{}^{CH^3}_{CO^2CH^3}}_{CO}$, fondant à 85° et de pouvoir rotatoire dans l'alcool : $\alpha_D = +17°25'$ (1). Ce méthylcamphocarbonate de méthyle est accompagné d'un liquide qui, lavé à la potasse étendue pour le débarrasser du camphocarbonate de méthyle, ne donne plus de réaction colorimétrique avec le perchlorure de fer et qui, distillé, puis abandonné à une basse température, fournit à la longue des cristaux, ayant des points de fusion très variables.

» Cette masse cristalline, essorée, donne finalement un liquide passant entre 135°-140° sous une pression de 13^{mm}. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = +75°$. Soumis à l'analyse, il répond à la composition du méthylcamphocarbonate de méthyle.

« Saponifié en tubes scellés à 180° par de la potasse alcoolique, il donne du camphre méthylé identique à celui que fournit dans les mêmes conditions le méthylcamphocarbonate de méthyle (α) (2). Il résiste à l'action de l'acide chlorhydrique, ce qui montre que nous n'avons pas affaire à la forme énolique. Nous sommes donc autorisés à considérer ce liquide comme le stéréoisomère du dérivé α et nous l'appellerons *méthylcamphocarbonate de méthyle* β. Quant à la masse cristalline, que nous avons séparée de ce liquide, c'est un mélange isomorphe des isomères α et β. En effet, par des fusions fractionnées, suivies d'essorage, on obtient du composé α fondant à 85°. Les différentes fractions ont des pouvoirs rotatoires variables et compris entre +17° et +75°. Leur saponification donne toujours du camphre méthylé et leur analyse fournit des nombres correspondant au méthylcamphocarbonate de méthyle.

» *Éthylcamphocarbonates de méthyle stéréoisomères.* — Quand on fait réagir l'iodure d'éthyle sur le camphocarbonate de méthyle en présence de méthylate de sodium, on obtient un liquide qu'on débarrasse de l'éther camphocarbonique par un lavage à la potasse, et qui, soumis à la distillation, passe à 162° sous une pression de 1^{cm}. Cette substitution du radical éthyle est très lente, comme l'a fait observer M. Brühl (3) à propos de la préparation de l'éthylcamphocarbonate d'éthyle.

» Abandonné à lui-même, ce liquide laisse déposer des cristaux solubles dans les

---

(1) MINGUIN, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1369.
(2) MINGUIN, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 120.
(3) BRUHL, *Berichte*, 3e série, t. XXXV, p. 3619.

dissolvants ordinaires, fondant à 60°, et de pouvoir rotatoire dans l'alcool $\alpha_D = +58°$.

» Saponifié par de la potasse alcoolique à la température de 220°, il fournit du camphre éthylé et de petites quantités d'acide éthylcamphocarbonique. Le liquide restant, soumis de nouveau à la distillation, passe à peu près à la même température que le produit primitif. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = +87°,8$. La potasse alcoolique à 220° réagit aussi sur ce composé en donnant de l'éthylcamphre et de l'acide éthylcamphocarbonique.

» L'analyse du produit solide et du liquide montre qu'on a affaire dans chaque cas à de l'éthylcamphocarbonate de méthyle $C^8H^{14}\langle^{C\langle^{C^2H^5}_{CO^2CH^3}}_{CO}$. Nous avons donc deux éthylcamphocarbonates de méthyle, comme nous avons deux méthylcamphocarbonates de méthyle. Cette stéréoisomérie entrevue par M. Brühl ([1]) a été mise en évidence récemment par M. Haller dans le dérivé propylé de l'éther camphocarbonique ([2]).

» *Acides méthylhomocamphoriques stéréoisomères.* — L'on soumet le camphre cyanométhylé à l'action de la potasse alcoolique ([3]), on obtient un acide méthylhomocamphorique (α) $C^8H^{14}\langle^{CH\langle^{CH^3}_{COOH}}_{COOH}$. Point de fusion 178°-180°. Pouvoir rotatoire dans l'alcool $\alpha_D = +26°31$. Quand on saponifie le méthylcamphocarbonate de méthyle en tubes scellés vers 200°, il se forme, en même temps que du méthylcamphre, le sel de sodium d'un acide ayant pour point de fusion 143° et pour pouvoir rotatoire dans l'alcool $\alpha_D = +38°12$. Il se dépose sous forme de houppes cristallines d'un mélange d'alcool et d'eau. Son sel de calcium est nettement cristallisé en fines aiguilles et donne par calcination du méthylcamphre.

» Malgré une petite différence dans le point de fusion, nous considérons cet acide comme l'acide β-méthylhomocamphorique de Rochussen ([4]) obtenu en hydratant l'anhydride de l'acide α-méthylhomocamphorique. Nous devons dire que M. Brühl, par une saponification à une température beaucoup plus basse, a obtenu de l'acide méthylcamphocarbonique et un produit visqueux qu'il considère comme le stéréoisomère de ce dernier ([5]).

» *Acide éthylcamphocarbonique.* — Dans le même ordre d'idées, nous avons voulu préparer l'acide éthylhomocamphorique-β, en saponifiant à 220° l'éther éthylcamphocarbonate de méthyle. Nous sommes tombés cette fois sur de l'acide éthylcamphocarbonique $C^8H^{14}\langle^{C\langle^{C^2H^5}_{COOH}}_{CO}$, qui se présente d'abord sous forme d'une masse

---

([1]) Bruhl, *Berichte*, 3e série, t. XXXV, p. 3625.
([2]) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 790.
([3]) Haller et Minguin, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 690.
([4]) *Inaugural dissertation*, 1897, Bonn.
([5]) Bruhl, *Berichte*, 3e série, t. XXXV, p. 3625.

visqueuse, cristallisant à la longue en fines aiguilles. Il est très probable que dans des conditions convenables on pourrait, comme dans le cas du dérivé méthylé et allylé [1], provoquer la rupture du noyau. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Iodures de mercurammonium des amines primaires et des amines tertiaires*. Note de M. **Maurice François.**

» Les iodures de mercurammonium dérivés des amines sont jusqu'ici peu connus. Après les dérivés de l'ammoniaque, j'ai étudié ceux de l'aniline [2] et, depuis, ceux d'autres amines primaires. Ces recherches montrent que les iodures de mercurammonium dérivés des amines primaires forment une série parallèle de celle des dérivés de l'ammoniaque, dans laquelle, toutefois, l'hydrogène de l'ammonium est remplacé tant par des radicaux organiques que par du mercure.

» Par la réaction de l'iodure mercurique sur les amines primaires ou leurs sels, on peut obtenir :

» 1° Des iodomercurates de formule générale $(RAzH^2.HI)^n(HgI^2)^n$; tel est l'iodomercurate d'aniline $C^6H^5AzH^2.HI.HgI^2$.

» 2° Des chloroiodomercurates de formule $(RAzH^2.HI)^n(RAzH^2.HCl)^n(HgI^2)^n$; tel est le chloroiodomercurate d'aniline $(C^6H^5AzH^2.HI)^2(C^6H^5AzH^2.HCl)(HgI^2)$. Ces composés ne sont pas des dérivés ammoniés proprement dits.

» 3° Des composés de formule $(RAzH^2)^n(HgI^2)^n$, cristallisés, solubles dans l'alcool, l'éther et dans un excès de base, dissociables.

» 4° Parmi ces composés, ceux de formule $(RAzH^2)^2HgI^2$ se produisent facilement comme l'iodure de diphénylmercurodiammonium $(C^6H^5AzH^2)^2HgI^2$. Par la soude caustique, ils se transforment en un nouveau composé, amorphe, insoluble, résultant de la substitution du mercure à l'hydrogène dans le groupe AzH^2; tel est l'iodure de trimercurodiphényldiammonium cristallisé $(C^6H^5AzHg)^2HgI^2$ ou $Hg^3(C^6H^5)^2Az^2I^2$.

» 5° Les autres composés de formule $(RAzH^2)^n(HgI^2)^n$ donnent également par l'action de la soude caustique des dérivés dans lesquels l'hydrogène est remplacé par du mercure. Ainsi, pour l'ammoniaque, en partant de $(AzH^3)^4(HgI^2)^3$ ou $Hg^3H^{12}Az^4I^6$, on avait obtenu $Hg^9Az^4I^6$; on a obtenu à l'état cristallisé le composé correspondant d'aniline $Hg^7(C^6H^5)^4Az^4I^6$.

» Par leurs propriétés, les composés de ces deux dernières séries se rapprochent de l'iodure de dimercurammonium Hg^2AzI.

---

(1) Haller, *Comptes rendus,* t. CXXXVI, p. 788. — Bruhl, *Berichte,* 3e série, t. XXXVI, p. 3631.

(2) François, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris,* 1901, n° 1052.

» Ainsi les composés des amines primaires de la forme $(RAzH^2)^n(HgI^2)^n$ traités par une solution de soude caustique se transforment en nouveaux composés azotés insolubles plus riches en mercure. Les bases tertiaires ou fonctionnant comme telles donnent facilement comme les primaires des composés de la forme $(R^3Az)^n(HgI^2)^n$, mais la manière dont se comportent ces composés vis-à-vis de la soude est toute différente.

» Soit l'iodure de mercuropyridyldiammonium $(C^5H^5Az)^2HgI^2$ déjà connu. Je l'ai préparé très pur en grands cristaux incolores, en chauffant au bain-marie dans une fiole 10^g d'iodure mercurique avec 100^{cm^3} d'alcool à 90° et ajoutant peu à peu de la pyridine jusqu'à ce que tout l'iodure mercurique soit dissous. Par refroidissement, le composé cristallise. On jette les cristaux sur un filtre; on les essore rapidement au papier et on les enferme aussitôt.

» Ces cristaux ne sont pas altérés par un contact prolongé avec la soude caustique à 25 pour 100. Il y a plus, ces cristaux peuvent prendre naissance dans une liqueur très alcaline, par exemple lorsqu'on précipite par la pyridine un mélange à parties égales de réactif de Nessler et de soude caustique à 25 pour 100. La soude caustique est donc sur eux sans action à froid, ce qui pouvait être prévu, puisque les composés de formule $(R^3Az)^n(HgI^2)^n$ ne contiennent pas d'hydrogène remplaçable par du mercure.

» Si l'on pousse plus loin l'action de la soude en chauffant les cristaux pulvérisés avec de la soude à 25 pour 100 en présence d'un courant de vapeur d'eau, le composé incolore se transforme peu à peu en une substance brune pulvérulente. On constate à l'analyse que cette substance brune ne contient pas d'azote et qu'elle est constituée par de l'oxyiodure de mercure. Cette réaction est facile à expliquer; le corps $(C^5H^5Az)^2HgI^2$ se dissocie en iodure mercurique et en pyridine qui est entraînée par la vapeur d'eau; la soude agit alors à la manière ordinaire sur l'iodure mercurique formé en le transformant en oxyiodure. Dans les mêmes conditions, les composés des amines primaires donnent un nouveau composé ammonié insoluble et c'est ainsi qu'a été obtenu le composé d'aniline $Hg^3(C^6H^5)^2Az^2I^2$ cité plus haut. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine.* Note de M. **P. Carré**, présentée par M. H. Moissan.

« En raison de l'importance commerciale des glycérophosphates, l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine a déjà fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux. Nous retiendrons ceux de MM. Adrian et Trillat [1] qui, en dehors de l'acide glycérophosphorique, ont isolé un

---

(1) *Journal de Ph. et Chim.*, 6e fasc., p. 226.

diéther sur lequel je reviendrai dans une prochaine Note; et les expériences de MM. Imbert et Belugou (¹) qui ont étudié la vitesse et la limite d'éthérification de proportions équimoléculaires d'acide phosphorique et de glycérine à diverses températures et à divers états d'hydratation, sans mentionner la formation d'un diéther.

» L'étude des éthers phosphoriques du mannide et de l'érhytran (²) m'ayant montré que la limite d'éthérification est plus reculée dans le vide qu'à l'air libre, j'ai pensé que l'emploi du vide permettrait également d'augmenter le rendement de l'acide glycérophosphorique; les résultats m'ont amené à revoir aussi quelques éthérifications à l'air libre.

» J'ai constaté que l'acide phosphorique peut former avec la glycérine trois éthers à l'air libre et dans le vide :

» 1° Un monoéther, l'acide glycérophosphorique ordinaire, mono-acide à l'hélianthine et diacide à la phtaléine; 2° un diéther monoacide à l'hélianthine et à la phtaléine; 3° un triéther neutre aux indicateurs colorés.

» Les quantités relatives de ces éthers ont été déterminées en se basant sur la façon dont ils se comportent aux indicateurs colorés, eux et l'acide phosphorique; la proportion de triéther était fournie par la quantité d'acide ne se manifestant plus aux indicateurs colorés, après avoir vérifié toutefois que cet acide se retrouvait par un dosage au pyrophosphate de magnésium, après destruction de la matière organique.

» La limite d'éthérification est d'autant plus reculée que la température est plus élevée et surtout que la pression est plus basse; cette limite peut devenir très voisine de 100 pour 100 sous la pression très faible obtenue avec la trompe à mercure.

» Le Tableau suivant (³) résume les diverses expériences faites à ce sujet sur des proportions équimoléculaires d'acide PO^4H^3 et de glycérine anhydre :

(¹) *Bulletin Soc. chim.*, t. XXI, p. 935.

(²) P. Carré, *Comptes rendus*, 1903, p. 306 et 456.

(³) Il n'est pas négligeable de remarquer que les résultats obtenus ne sont comparables que si l'on opère dans des conditions identiques de température et de pression, et aussi de masse; en effet, des expériences faites sur des quantités de produits variant du simple au triple ne m'ont pas absolument fourni la même vitesse ni la même limite d'éthérification; et cette différence est d'autant plus sensible que la pression est plus élevée. Dans le vide de la trompe à mercure, les limites sont les mêmes avec 2^g et avec 50^g de produits, la vitesse est seulement un peu plus faible.

	Temps de chauffage.	Quantité pour 100 de : Triéther.	Diéther.	Monoéther.	PO^4H^3 total entré en combinaison.
	heures				
Pression atmosphérique. Température : 105°.	0	0	0	21,8	21,8
	2	»	»	4,5	4,5
	5	»	»	10,7	10,7
	15	»	1,2	15,6	16,8
	30	»	3,8	27,3	31,1
	45	»	5,6	35,6	41,2
	60	»	6,7	35,4	42,1
	80	»	6,6	35	41,6
Pression atmosphérique. Température : 125°.	3	0	0	5,3	5,3
	8	»	1,1	13,2	14,3
	12	»	3,7	16,5	20,2
	15	»	5,5	22,4	27,9
	25	»	10,3	31,5	42
	35	0,4	15,1	48,5	64
	50	0,8	19,3	45,3	65,4
	65	1,3	19,2	42,8	63,3
Pression 18mm. Température : 125°.	3	»	4,2	14,1	18,3
	8	»	12	21,2	33,2
	12	0,8	16,3	43,4	60,5
	15	1,7	22,1	48	71,8
	18 Appariton de la mousse.	2,6	23	49,1	74,7
	25	3,1	22,5	47	72,6
Pression : 18mm. Température : 145°-150°.	3	»	30,2	26,1	57,1
	6	3,5	47,6	25,7	76,8
	8	4,3	46,7	23,2	74,2
Pression : $\frac{1}{100}$ de mil. au maximum. Température : 115°.	75 Masse se boursoufle	13,1	38,8	47,6	99,5
	125	53,8	24	21,5	99,3
	200	91,4	7,6	»	99
	250	98,8	»	»	98,8
Pression : $\frac{1}{100}$ de mill. Température : 145°.	12	8,1	47,6	27,4	83,1
	36 Masse commence à mousser	11,4	59,6	23,8	94,8
	50	14,1	63,4	13,6	91,1

Les résultats étant moins bons qu'à la température de 115°, cette expérience n'a pas été continuée.

» Il nous montre que, à la température de 105° et à l'air libre, conditions dans lesquelles se sont placés MM. Imbert et Belugou, il se forme déjà une petite quantité

de diéther. Le triéther se forme déjà à l'air libre, mais toujours en très faible proportion; l'emploi de la trompe à eau ne permet pas d'élever au-dessus de 4 à 5 pour 100 la proportion de ce triéther; mais dans le vide de la trompe à mercure on parvient à transformer la presque totalité de l'acide phosphorique en triéther. Lorsqu'on opère dans le vide le maximum de la quantité totale d'acide phosphorique entré en combinaison est indiqué par l'apparition de mousse (1) qui bien souvent ne permet pas de prolonger le chauffage; excepté sous la pression très faible donnée par la trompe à mercure (la mousse se borne à décupler le volume primitif).

» Jusqu'ici on ne paraît pas s'être préoccupé de savoir ce que devenait le diéther, qui se forme dans les conditions où se fait l'éthérification industrielle, lors de la transformation du mélange éthérifié en glycérophosphates, ce qui explique les résultats assez divergents trouvés par différents auteurs en analysant des glycérophosphates de diverses provenances.

» Dans une prochaine Note je compte revenir sur l'étude de ces trois éthers, et sur les conditions de transformation du di et du triéther en acide glycérophosphorique ordinaire. »

ZOOLOGIE. — *L'origine réelle des perles fines*. Note de M. **Louis Boutan**, présentée par M. Yves Delage.

« J'intitule cette Note « l'Origine *réelle* des perles fines », parce qu'il existe, pour ces productions, une origine apparente qui a mis en défaut la perspicacité des naturalistes qui se sont occupés récemment de la question.

» Dans les Mémoires parus durant ces dernières années, les auteurs semblent d'accord, en effet, pour distinguer deux sortes de perles :

» 1° Les *perles de nacre* qui se forment, comme la coquille, aux dépens de la sécrétion de l'épithélium externe du manteau de certains mollusques.

» 2° Les *perles fines*, proprement dites, qui naîtraient (selon l'opinion classique) dans l'épaisseur même du manteau, indépendamment du revêtement externe de la paroi du corps.

» Je me propose de démontrer que, contrairement à cette opinion, la perle fine, bien qu'elle semble naître dans l'intérieur des tissus de l'Acéphale, est cependant une production de l'épithélium externe du manteau, au même titre que la coquille et les perles dites de nacre.

(1) A moins que l'on opère au-dessous de 100°.

» J'avais déjà indiqué (1) que, si l'on introduit dans le manteau d'une *Haliotis* (sans léser l'épithélium qui revêt sa face externe) des aiguilles de nacre, ces corps étrangers restent dans les tissus sans provoquer aucune sécrétion, tandis que, au contraire, si l'on introduit ces aiguilles de nacre entre le manteau et la coquille (au-dessus de l'épithélium externe), ces aiguilles sont promptement recouvertes par la sécrétion nacrée.

» Le résultat négatif de la première partie de cette expérience n'avait pas paru suffisamment concluant au point de vue de la formation des perles fines. Il est nettement établi maintenant que le noyau de la plupart des perles est constitué par un distome. L'action du parasite sur les tissus pouvait être différente de celle exercée par une aiguille de nacre.

» L'étude d'un stade caractéristique de l'évolution du distome parasite vient heureusement compléter les résultats de ma première expérience.

» J'ai utilisé pour ce travail les moules perlières de Billiers qui avaient également servi aux recherches effectuées en 1902 par Lyster Jameson (2) et l'avaient conduit à des conclusions tout à fait différentes des miennes.

» Les distomes parasites qui infestent le corps de ces mollusques cheminent à travers les tissus pour gagner l'extérieur. Quelques-uns s'égarent dans la cavité située entre le manteau et la coquille et se trouvent emprisonnés dans cette chambre hermétiquement close. Ce sont ces égarés qui vont servir de noyaux aux perles fines.

» Ne pouvant quitter leur prison, ils se logent dans un repli de l'épithélium externe du manteau, qu'ils dépriment pour former une petite logette.

» On aperçoit alors l'animal entouré par l'épithélium épaissi, sous la forme d'une petite masse sphérique, au milieu de laquelle on distingue ses principaux organes.

» Ce stade, qui avait échappé aux observateurs, est très important, car il donne la clef du mode de formation des perles fines. Je l'appellerai le stade de l'*encapuchonnement*. J'ai cru nécessaire de le fixer nettement à l'aide d'une série de clichés photographiques.

» En l'étudiant sur des séries de coupes, on constate que l'organisme du mollusque réagit contre l'envahissement du parasite, et que la sécrétion de l'épithélium qui tapisse la logette donne naissance aux premières couches de la perle.

» Plusieurs cas peuvent se présenter :

» 1° La dépression de l'épithélium peut être peu profonde et rester largement béante. Il se forme alors une demi-perle, qui se soude promptement avec la coquille ;

» 2° Le capuchon épithélial peut être plus profond, tout en conservant

---

(1) L. Boutan, *Production artificielle des perles chez les* Haliotis (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898).

(2) Lyster Jameson, *On the origin of pearls* (*Derby technical college*, 1902).

un large orifice. La perle qui se forme reste creusée sur la face qui regarde la coquille d'un orifice central.

» 3° Le capuchon épithélial ne forme plus qu'un tube étroit le reliant au reste de l'épithélium. La perle en forme de poire, ou presque sphérique, présente un pédicule de forme variable.

» 4° Enfin, et c'est le cas le plus général, les bords du capuchon se soudent. La cavité parasitaire se trouve séparée du reste de l'épithélium externe et s'enfonce dans les tissus. La perle qui se forme est sphérique.

» Dans tous les cas, même dans le dernier, où la perle est logée dans l'intérieur du manteau, la perle a une origine épithéliale et représente une sécrétion de l'épithélium externe du manteau. Il était important de constater ce fait. On avait nié qu'il fût possible d'obtenir de véritables perles fines par la trépanation de la coquille et l'introduction de corps étrangers entre la coquille et le manteau. On voit que, en réalité, la trépanation imite expérimentalement le mode de pénétration du parasite. Le jour où cette imitation sera parfaite le problème de la production artificielle des perles fines sera résolu. »

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur les facteurs élémentaires de l'hérédité.* Note de M. **Georges Coutagne**, présentée par M. Alfred Giard.

« Lorsqu'il y a croisement fécond entre deux individus présentant, pour un même caractère ou un même groupe de caractères a, l'un une modalité a_1, l'autre une modalité nettement différente a_2, ces modalités a_1 et a_2 *semblent déterminées héréditairement dans les produits issus du croisement par des facteurs doués d'une certaine autonomie.* En effet, il arrive souvent, dans ces croisements $a_1 \times a_2$, que le ou les facteurs élémentaires de la modalité a_1 qui ont été apportés par l'ovule d'une part, et le ou les facteurs élémentaires de la modalité a_2 qui ont été apportés par le spermatozoïde d'autre part, se disjoignent au cours de l'évolution du sujet croisé, de telle sorte que ces facteurs différents sont très inégalement répartis dans les produits sexuels mûrs, ovules et spermatozoïdes, et *sans qu'aucune réaction modificatrice qualitative des facteurs de a_1 et de a_2 les uns sur les autres semble résulter de leur association,* avec bipartitions successives, dans une longue série de mêmes cellules, œuf et blastomères jusqu'aux cellules germinales.

» Je propose d'appeler *mnémon* de a_1 et de a_2 les *facteurs élémentaires*

de l'hérédité de a_1 et de a_2 ; toute hypothèse complémentaire sur le nombre, la nature et le mode d'action de ces facteurs étant écartée de cette simple définition.

» Un mot nouveau me semble en effet nécessaire pour la clarté du langage, car ceux qui ont été employés jusqu'à ce jour pour désigner les facteurs élémentaires de l'hérédité, tels que *gemmules, pangènes, déterminants,* etc., sont adaptés à des théories particulières basées sur des hypothèses très discutables et très discutées, et ne sont guère susceptibles de servir sans ambiguïté ailleurs que dans l'exposé et là discussion de ces théories.

» L'emploi du mot *mnémon,* défini comme je viens de le faire, implique en lui-même une hypothèse; mais celle-ci est très large, et elle échappe en tout cas aux critiques qui ont été adressées aux différentes hypothèses beaucoup plus détaillées qui font résider les facteurs de l'hérédité dans des « particules représentatives ». Cette hypothèse, qui revient en somme à concéder tout simplement à certains facteurs de l'hérédité *une certaine autonomie tout au moins temporaire,* est compatible même avec la théorie dite *biochimique* qui fait déterminer les caractères par la nature qualitative des substances chimiques qui constituent les plastides initiaux. C'est à l'étude expérimentale de l'hérédité que l'on devra recourir pour être renseigné sur le nombre de mnémons différents que renferment les différentes cellules reproductrices, sur le nombre de cellules ou d'organes dans lesquels chacun d'eux détermine un certain nombre de caractères, en un mot sur toutes les particularités de leur nature et de leur fonctionnement.

» Lorsque les modalités a_1 et a_2 d'un même caractère a sont peu distinctes, ou que, étant distinctes, elles peuvent fusionner, en un mot lorsque le caractère considéré a varie non plus d'une façon *discontinue*, mais d'une façon *continue,* on est amené, par extension, à appeler aussi mnémons de a_1 et de a_2 les facteurs héréditaires de ces modalités a_1 et a_2. Mais l'indépendance mutuelle de ces mnémons n'est plus aussi probable dans ce cas que dans le cas précédent, et l'on ne peut dire *a priori* si les différentes et très nombreuses modalités intermédiaires entre a_1 et a_n que présentent les produits du croisement $a_1 \times a_n$ doivent être attribuées à des combinaisons en différentes proportions de mnémons a_1 et de mnémons a_n, ou si de la réaction mutuelle des mnémons a_1 sur les mnémons a_n il peut résulter des mnémons a_2, a_3, a_4, ... facteurs de nombreuses modalités a_2, a_3, a_4, ... intermédiaires entre a_1 et a_n.

» En d'autres termes l'idée de mnémons distincts cohabitant dans l'œuf fécondé et dans les blastomères qui dérivent de cet œuf est donnée par l'étude de l'hérédité des caractères *polytaxiques;* on ne saurait l'étendre sans de grandes précautions à l'étude de l'hérédité des caractères non

polytaxiques. J'appelle *polytaxique* tout caractère variant d'une façon discontinue, c'est-à-dire présentant *plusieurs modalités nettement disjointes*, plusieurs *taxies*.

» Chaque taxie différente semble déterminée par une sorte particulière de mnémon. Mais il n'en est peut-être pas de même pour les différentes modalités dont sont susceptibles les caractères non polytaxiques. Toutefois, il est présumable que ces modalités sont déterminées par un mécanisme ayant tout au moins quelque analogie avec celui de la détermination des taxies. En sorte que l'étude des croisements entre taxies différentes est susceptible de fournir directement ou indirectement des données intéressantes sur la nature et le fonctionnement de tous les facteurs élémentaires de l'hérédité. »

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie et l'hydrologie souterraine du Caucase occidental.* Note de MM. A. **Yermoloff** et E.-A. **Martel**, présentée par M. Albert Gaudry.

« Conformément aux ordres de Sa Majesté Le Tsar, le Ministère de l'Agriculture et des Domaines de Russie s'occupe actuellement de coloniser et de remettre en valeur le littoral et les vallées du Caucase occidental, jadis occupés par les Tcherkesses.

» En exécution du programme tracé, et pour apprécier les ressources et l'intérêt de cette région, nous y avons effectué, d'août à novembre 1903, un voyage de recherches, rayonnant autour des stations climatériques récemment fondées par le prince d'Oldenbourg et le Ministère de l'Agriculture à Guélendjik, Touapsé, Sotchi, Gagri, Soukhoum, etc.

» Cette exploration sera relatée dans un Ouvrage consacré au Versant maritime du Caucase occidental, de Novorossüsk à Poti.

» Le premier résultat de notre étude aura été de fixer les idées sur la *géologie* de la région, qui est marquée d'un point d'interrogation, comme inexplorée, sur la Carte géologique officielle de la Russie, publiée en 1892.

» Complétant les travaux exécutés depuis cette date par MM. les ingénieurs Konchin, Serguéieff, Constantinoff et le professeur Lagorio, les investigations de 1903 permettront d'appliquer au Caucase occidental les conclusions d'ensemble rapportées par M. Marcel Bertrand du Caucase central (Congrès géologique de 1897).

» Les coupes des vallées de la Sotchi, de la Mzimta, de la Bzib et l'examen microscopique des échantillons recueillis éclairciront certains détails controversés, par

exemple sur les curieux conglomérats, supposés jurassiques et composés d'éléments éruptifs verts (diabases, porphyrites), de la vallée de Krasni-Poljana.

» Les remarquables sources sulfureuses de Matsesta et Agouri près Sotchi, qui feront l'objet d'une Note spéciale, autorisent à se demander si le gypse qui, jusqu'ici, n'a pas été rencontré dans la contrée, n'existe pas là à une profondeur relativement faible.

» L'*orographie* du Caucase occidental n'est connue que des topographes chargés des nouveaux levés militaires au $\frac{1}{42000}$ et des ingénieurs, qui ont fait les tracés des routes projetées dans ces parages; car leurs travaux n'ont pas été livrés à la publicité. Aussi les plus récents Ouvrages géographiques contiennent-ils, à son sujet, des erreurs attribuant, par exemple, 4575^m au mont Ochten, qui n'atteint pas 2900^m, et 3500^m au col de Maroukh, qui est un passage praticable aux mulets, bien au-dessous de la limite des neiges.

» Les premiers *glaciers* du Caucase commencent au massif du Fichta-Ochten, à 40^{km} au nord de Sotchi; d'abord simples petits glaciers de sommets, comme ceux des Pyrénées ou des Alpes orientales, ils se développent, vers l'est, sur les cimes de l'Abagua, Agepsta, Loyoub, Loyoub-Soucha (3250^m à 3600^m) autour des sources de la Mzinta et de la magnifique vallée de Krasni-Poljana (altitude 600^m), appelée à devenir un sanatorium et station alpestre de grande utilité.

» A partir de la cime du mont Psych (3780^m) les glaces de la crête centrale s'élèvent progressivement vers l'est jusqu'au Doungous-Oroun (Elbrouz); mais elles n'atteignent nulle part les altitudes de 5500^m et de 4663^m portées en 1894 sur la carte du supplément n° 112 des *Petermann's Mittheilungen*, et que Merzbacher (1901) révoquait judicieusement en doute.

» En *hydrologie* souterraine, l'anticlinal remarquable de crétacique, qui s'épanouit en hauteur et largeur de Touapsé à Soukhoum Kalé, et qui forme, en avant de la crête centrale, un véritable *pré-Caucase* calcaire, a formellement confirmé tous les principes déduits des récentes explorations souterraines accomplies en France et en Europe; un petit nombre seulement de descentes peu profondes (15^m à 20^m) dans les abîmes, et de pénétrations dans les cavernes peu étendues a été possible, les gouffres et couloirs s'étant trouvés obstrués très près de leurs orifices; aux environs de Gagri, les rivières souterraines de la Bégherepsta, de la Podzeurnaia, de la Gagripsch, de la Mitchich, de Novi Athon, etc., se sont montrées toutes impénétrables, comme Vaucluse; mais leur situation géologique et topographique, et surtout leur température, inférieure de 4° à 5° à la normale, c'est-à-dire à la moyenne annuelle du lieu de l'émergence, ont nettement prouvé qu'elles sont des résurgences d'eaux englouties sur les hauts plateaux du voisinage.

» L'exploration détaillée du massif crétacé de l'Arabik (2660^m), au-dessus de Gagri, a pleinement confirmé cette conclusion, en révélant, entre 1800^m et 2300^m d'altitude, une zone considérable d'absorption des eaux atmosphériques, toute percée de lapiaz, puits à neige et points d'engouffrement des pluies, exactement comme les pré-alpes (de constitution géologique identique) du Dauphiné, de Savoie, de Suisse, etc. (Dévoluy, Vercors, Glärnisch, etc.).

» Cette similitude entre les avant-monts des deux grandes chaînes, et aussi avec le Karst et les Causses, consacre efficacement les nouvelles notions sur la circulation des

eaux souterraines du calcaire et sur l'absence, ou du moins l'extrême rareté, de vraies *nappes d'eau* dans les roches de cette nature. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La prétendue fermentation alcoolique des tissus animaux*. Note de M. F. BATELLI, présentée par M. A. Chauveau.

« Dans une série de publications, Stoklasa avait annoncé que l'on peut extraire des tissus des animaux supérieurs une enzyme transformant le glucose en alcool et anhydride carbonique. Les résultats de Stoklasa ont été d'abord confirmés par ses élèves et surtout par Simacek, puis par Feinschmidt.

» D'autre part, Mlle Borrino, tout en confirmant les résultats de Stoklasa, a attribué la fermentation alcoolique obtenue par les extraits des tissus animaux aux nucléoprotéides qu'ils renferment.

» Contrairement aux auteurs précédents, Cohnheim, dans un travail récent, émet l'hypothèse que la prétendue fermentation alcoolique des tissus doit être rapportée à la présence des microoganismes. Stoklasa et Simacek, dans deux travaux qui viennent de paraître (*Centralblatt für Physiologie*, Vol. XVII, n° 17), combattent avec vivacité l'opinon de Cohnheim et confirment les résultats de leurs précédents travaux.

» J'ai fait dans le laboratoire de Physiologie de l'Université de Genève un très grand nombre d'expériences pour contrôler les recherches que je viens de citer sur la fermentation alcoolique des extraits des tissus animaux. J'ai suivi la méthode donnée par Stoklasa, consistant à soumettre les tissus animaux frais (muscles, foie, poumons de chien, de lapin ou de bœuf) à une forte pression pour en extraire le suc. Ce suc est traité par un mélange d'alcool et d'éther et le précipité obtenu lavé rapidement à l'éther et séché dans le vide. Cet extrait sec est ajouté à une solution de glucose ou de saccharose à différentes concentrations; le tout est conservé à une température constante de 38°-39°. Je me suis aussi servi d'un extrait de sang préparé en suivant la méthode de Stoklasa.

» Les résultats de mes expériences ont été les suivants :

» 1. Si la solution de sucre renfermant l'extrait des tissus est additionnée d'une substance antiseptique en quantité suffisante, la fermentation alcoolique n'a pas lieu; ce qui avait déjà été constaté par Simacek. Ainsi les substances suivantes : le thymol en poudre dans la proportion de 1 pour 100 si l'on prend soin de bien agiter; le toluol à 2 pour 100 en agitant souvent; le chloroforme; le fluorure de sodium à 1 pour 100; l'arsenite de potasse à 1 pour 100; l'acide salicylique à 1 pour 100, empêchent complètement la fermentation.

» 2. Si l'antiseptique est en trop faible quantité, la fermentation alcoolique a lieu en réalité avec les phénomènes décrits par Stoklasa et ses élèves, c'est-à-dire qu'il y a acidité, dégagement de CO^2, formation d'alcool, quelquefois odeur butyrique. On obtient ce résultat en employant comme antiseptiques : le toluol à 2 pour 100 en évitant d'agiter; le fluorure de sodium à 5 pour 1000, l'acide salicylique à 2 pour 1000, des grains de thymol.

» 3. Toutes les fois qu'on obtient la fermentation alcoolique, on trouve que le liquide renferme des bactéries en forme de bâtonnets très mobiles ou des cocci en chaîne dont j'ai constaté la présence au microscope. Lorsque la substance antiseptique n'est pas en quantité suffisante, on observe généralement un nombre assez considérable de ces bâtonnets au bout de quatre heures, quand il n'y a encore aucun dégagement appréciable de CO^2.

» 4. La fermentation commence généralement un peu plus tard, lorsque la solution renferme 30 pour 100 de saccharose, mais elle devient bientôt très active. L'examen microscopique du liquide prouve la présence d'un très grand nombre de bâtonnets mobiles. Cette solution concentrée de saccharose n'est donc pas suffisante pour empêcher le développement des microorganismes, dans ces conditions, comme il est admis par Simacek.

» Les résultats de mes expériences m'amènent à conclure dans le même sens que Cohnheim, c'est-à-dire que la fermentation alcoolique du sucre, obtenue *in vitro* par les extraits d'organes d'animaux supérieurs, serait due à la présence de microorganismes et non à l'action d'une enzyme ou d'un nucléoprotéide d'origine animale. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude de l'amylo-coagulase.* Note de M. A. **Boidin**, présentée par M. Roux.

« La Note très intéressante publiée dans les *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences du 2 novembre 1903, par MM. Wolf et A. Fernbach, au sujet de l'amylo-coagulase, m'amène à indiquer quelques expériences dans lesquelles j'ai constaté la présence de cette diastase. Les phénomènes de coagulation dont j'ai été témoin étaient provoqués par les diastases du mucor β employé dans le procédé amylo, pour la saccharification et la fermentation industrielle des matières amylacées.

» Au cours d'essais ayant pour but de déterminer l'activité diastasique des moûts de maïs dans lesquels le mucor se développe en culture absolument pure, j'ai été amené, pour éliminer le maltose et le glucose, formés par la mucédinée, à traiter les moûts filtrés par 5 ou 6 volumes d'alcool, à centrifuger le précipité ainsi obtenu, puis à le redissoudre dans des solutions d'amidon soluble de Lintner à 4 pour 100.

» On opérait la saccharification à 37°-38° C., température optima choisie pour le travail industriel des mucédinées.

» Dans les échantillons prélevés tout au début du développement du mucor, on remarquait que le liquide restait opalescent, et ne donnait que très peu de glucose, sans aucun précipité.

» Les échantillons prélevés quand la mucédinée avait fait de 80^g à 110^g de glucose par litre montraient une activité diastasique beaucoup plus grande, et qui variait de 2^g à 3^g par litre et par heure (soit de 6000^{kg} à 7000^{kg} de glucose produits par 24 heures dans une cuve de 1000^{hl}).

» Mais, avec ces solutions, on observait toujours, au bout de 1 heure, une coagulation très nette et un dépôt d'amidon assez volumineux.

» Enfin, les échantillons de moûts prélevés après l'addition de levure et vers la fin de la fermentation montraient une activité diastasique bien plus faible que les échantillons précédents, et les phénomènes de coagulation étaient bien moins sensibles.

» Ces faits viennent donc appuyer les expériences de MM. Wolf et Fernbach, et confirment que l'on est en droit d'admettre l'existence d'une coagulation qui précède la transformation de l'amidon soluble en dextrine. Ils montrent que la diastase, mise en évidence par les travaux de ces auteurs, n'existe pas seulement dans les graines des céréales en germination, mais qu'elle existe aussi dans les cultures de *mucédinées saccharifiantes*. On ne saurait se défendre de voir une analogie entre ces faits et ce qui se passe dans la solubilisation de la caséine qui, elle aussi, est précédée d'une coagulation.

» D'autre part, si nous examinons ce qui se passe dans le précipité d'amidon produit au début de la saccharification, nous constatons qu'une partie de l'amylase est entraînée par l'amidon coagulé, ainsi que le démontre l'expérience suivante, du 21 juillet dernier :

» On a prélevé 50^{cm^3} de moût filtré aseptiquement, au moment où le mucor avait fabriqué 100^g de glucose par litre, et on les a précipités avec 250^{cm^3} d'alcool à 96°. On a centrifugé rapidement, redissous le précipité essoré dans de l'amidon à 4 pour 100, et ramené la solution au volume de 50^{cm^3}. On place le flacon à l'étuve à 36° C., à $11^h 30^m$ du matin. Ce liquide renfermait à ce moment 2^g de sucre par litre.

» A 2^h, on trouve au fond d'un liquide parfaitement clair un magnifique précipité. On trouve à ce moment 7^g de sucre, soit 5^g de sucre fabriqué, ou 2^g par heure et par litre. On décante la moitié du liquide pour séparer le liquide clair; on remet à l'étuve pendant 3 heures; à 5^h on trouve dans le liquide clair : $9^g,5$ de sucre par litre, soit $2^g,5$ de sucre fabriqué pendant cette dernière période. Cela représente $0^g,8$ par heure et par litre.

» On trouve dans le liquide trouble $11^g,5$, d'où $4^g,5$ de sucre produit dans cette dernière période, ou $1^g,4$ par heure et par litre.

» On voit donc par là que l'action de l'amylo-coagulase a pour effet de précipiter une partie de l'amylase avec l'amidon.

» On voit en outre :

» 1° Que cette amylase précipitée continue à manifester une partie de son activité, même après sa précipitation ;

» 2° Que l'activité diastasique de la solution diminue assez rapidement par suite de la précipitation de l'amylase par l'amidon.

» C'est encore là un exemple qui montre l'antagonisme de ces deux diastases, et que, comme la papaïne de Wurtz, la diastase peut se trouver entraînée dans les précipités d'amidon qu'elle devrait transformer.

» J'ai d'ailleurs pu constater qu'une petite portion de diastase se précipite et se fixe sur les éléments insolubles du moût en fin de fermentation ; malgré 10 ou 15 lavages à l'eau et centrifugations pour éliminer les diastases dissoutes, on constatait encore une production de sucre très nette en mettant les matières insolubles, lavées, dans de l'amidon soluble de Lintner.

» Enfin, la pratique de ces essais montre que la précipitation par l'amylo-coagulase est toute différente de celle que l'on observe dans les solutions d'amidon. Cette dernière précipitation, désignée par M. Maquenne sous le nom de *rétrogradation des solutions d'amidons* (*Comptes rendus*, 26 juillet 1903), est provoquée par les sels alcalins que contiennent les diverses variétés d'amidons, et par les alcalis enlevés au verre lui-même des vases employés pour les expériences. Je démontrerai, dans une publication ultérieure, que des traces d'alcalis produisent ce phénomène. »

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Corrélations fonctionnelles entre les glandes à venin et l'ovaire chez le Crapaud commun.* Note de M. C. **Phisalix**, présentée par M. A. Chauveau.

« Quand, à l'époque du frai, on compare l'état des glandes cutanées chez le Crapaud mâle et le Crapaud femelle, on est surpris des différences que ces glandes présentent dans les deux sexes. En examinant la peau du dos par sa face interne, on voit, chez le mâle, les glandes à venin remplies de leur produit de sécrétion blanc-jaunâtre, tandis que, chez la femelle, c'est à peine si l'on trouve çà et là quelques petites taches blanches. La

grande majorité des glandes paraît vide et cette vacuité se traduit par l'aspect de la peau, qui est beaucoup moins rugueuse que chez l'animal revenu à la vie terrestre, après l'époque du frai. Comment expliquer ce phénomène?

» Les glandes cutanées fourniraient-elles des matériaux à l'ovaire pour l'élaboration des œufs? Cette hypothèse paraît d'autant plus vraisemblable qu'à l'époque de la ponte, la glande génitale est en suractivité fonctionnelle et que les crapauds à peine sortis de la période hibernale restent longtemps accouplés sans prendre aucune nourriture.

» Pour vérifier l'exactitude de cette hypothèse, il fallait trouver dans les œufs les mêmes principes actifs que dans les glandes à venin et démontrer que ces principes ne préexistent pas dans l'ovaire. Or c'est précisément ce qui ressort des expériences que je vais résumer.

» Au moment de la ponte, les œufs agglutinés par une matière albumineuse forment des cordons gluants qui distendent les oviductes. Après les avoir extraits de l'abdomen, on les dessèche dans le vide et on les plonge dans le chloroforme. Le liquide se colore en jaune et laisse, après distillation, un résidu huileux, à odeur de poisson, à réaction acide, dont l'inoculation à la grenouille détermine des symptômes analogues à ceux que provoque le venin lui-même. L'intoxication se manifeste par un affaiblissement musculaire qui augmente progressivement et aboutit à la paralysie; si la dose est faible, le cœur, quoique ralenti, continue à battre; pour provoquer l'arrêt du cœur en systole caractéristique de la *Bufotaline*, il faut inoculer une quantité double du même extrait chloroformique. Cela montre que, dans les œufs comme dans le venin, le poison du système nerveux, la *Bufoténine*, est plus abondant ou plus actif que le poison cardiaque.

» Les principes actifs du venin existent donc dans les œufs. Reste à savoir si, dans le cours du développement, ces principes se transforment et sont utilisés à la nutrition des cellules ou si, au contraire, ils restent intacts pour se localiser dans l'ovaire. Dans ce dernier cas, ils fourniraient une preuve matérielle de la continuité du plasma germinatif et ce serait une confirmation à la théorie de Weissmann. Il résulte de mes expériences que seule la première alternative est exacte.

» Des œufs de crapaud, au nombre de 1500 environ, ont été desséchés dans le vide et plongés dans le chloroforme, ils ont cédé à ce liquide une quantité de poison suffisante pour tuer 10 grenouilles; c'est dire que, pour extraire une seule dose mortelle, il faut à peu près 150 œufs. En traitant de la même manière 300 têtards de crapaud, soit un nombre double de celui des œufs, on devrait obtenir, si le poison n'avait pas disparu, une quantité au moins égale à celle fournie par les œufs. Il n'en est rien. L'extrait chloroformique de ces 300 têtards, inoculé en entier à la grenouille, est dépourvu de toute toxicité.

» Il résulte de cette expérience que les poisons contenus dans l'œuf disparaissent pendant les premières phases embryonnaires. La réapparition de ces substances toxiques dans l'organisme est corrélative du développement des glandes à venin. Les poisons fabriqués par ces glandes rentrent dans le sang par le mécanisme de la sécrétion interne, et, à l'époque où l'ovaire entre en activité, ils se fixent sur les cellules germinatives pour contribuer à la formation et au développement de l'œuf.

» L'existence de substances toxiques dans les œufs n'est pas très rare ; on l'a signalée chez certaines espèces de poissons, et tout récemment M. Loisel l'a démontrée pour les Oursins. Il est donc probable que ces poisons jouent un rôle important dans l'ovogenèse et le développement embryonnaire. Peut-être constituent-ils un substratum matériel de l'hérédité, et servent-ils à transmettre la caractéristique chimique de l'espèce. S'il en est réellement ainsi, et les récentes expériences de M. Houssay sur les poules carnivores concordent avec cette manière de voir, on conçoit que les modifications nutritives imprimées aux cellules corporelles puissent retentir, par l'intermédiaire de substances solubles, sur l'évolution des cellules germinatives. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les conditions spéciales de la circulation dans des glandes en activité.* Note de MM. **G. Moussu** et **J. Tissot**, présentée par M. Chauveau.

« Récemment, lord Kelvin a eu l'idée d'expliquer la constance de la température du corps des animaux à sang chaud, dans les milieux extérieurs à température élevée, par l'intervention de processus réducteurs endothermiques.

» Dans une Note récente, M. Chauveau [1], s'élevant contre cette manière de voir, a montré que les faits sur lesquels s'appuie lord Kelvin (rutilance du sang chez les sujets chauffés, richesse du sang veineux en oxygène) n'ont pas la signification qu'il leur attribue. Il a montré aussi que les conclusions de Cl. Bernard, relatives à la dépense énergétique dans les glandes en activité, sont gravement entachées d'inexactitude, parce qu'il a omis, dans son calcul des combustions intraorganiques, de tenir compte d'un facteur essentiel, le *débit sanguin*.

» A l'instigation de M. Chauveau, nous avons répété les expériences de

---

[1] A. Chauveau, *L'animal thermostat* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 792).

Cl. Bernard en nous adressant à la glande parotidienne du bœuf, glande douée d'une grande activité et dont les vaisseaux et nerfs sont facilement accessibles à l'opérateur.

» *Dispositif expérimental.* — Le canal de Sténon, le nerf parotidien ([1]) et l'artère faciale sont mis à nu au niveau du bord antéro-inférieur du masséter. Une canule est placée dans le canal de Stenon et une autre dans l'artère. La veine parotidienne est mise à nu dans toute sa longueur par une deuxième incision sur le bord postérieur de la parotide. Toutes les branches veineuses qui ne proviennent pas de la parotide sont liées, puis une canule très large est placée au confluent de la veine avec la jugulaire.

» On détermine le débit sanguin et la valeur de l'écoulement de salive pendant l'état de repos et pendant l'état d'activité de la glande. Cette activité est provoquée par l'excitation du nerf parotidien à l'aide d'une machine à courants induits. Le sang et la salive sont recueillis pendant une minute et pesés. Dans certaines expériences, il était prélevé 1^{cm^3} du sang recueilli afin de faire la numération des globules après une dilution convenable.

» *Expérience* I. — 10 juillet 1903. Vache bretonne en parfait état destinée à la boucherie. Le Tableau ci-dessous indique les valeurs du débit sanguin pendant l'état de repos et l'état d'activité (*Voir* le Tableau n° 1).

» Les déterminations 1 et 2 ont une valeur trop forte parce que les modifications circulatoires produites dans la glande par le traumatisme expérimental persistent encore. Si l'on compare la moyenne des déterminations n° 5, 6, 7, 8, soit 20^{g},15, à celle des déterminations n° 3 et 4, soit 137^{g},50, on voit que le débit sanguin était environ 7 fois plus fort pendant l'état d'activité que pendant le repos.

» *Expérience* II. — 22 novembre 1903. Vache bretonne en bon état, bien qu'atteinte de tuberculose au début. Les résultats sont contenus dans le Tableau n° 2.

» On remarquera dans cette expérience la valeur considérable du débit salivaire par rapport à celle du débit sanguin et l'augmentation considérable aussi du nombre de globules rouges constatée dans le sang veineux à ce moment.

TABLEAU N° 1.

Numéros d'ordre des déterminations.	État de la glande.	Poids de sang écoulé par minute.
1.....	Repos	35^{g},50
2.....	Repos	49,40
3.....	Activité	135,40
4.....	Activité	139,60
5.....	Repos	20,33
6.....	Repos	16,39
7.....	Repos	22,65
8.....	Repos	22,83

TABLEAU N° 2.

État de la glande.	Nature du sang.	Poids de sang veineux écoulé par min.	Poids de la salive écoulée par min.	Nombre de globules rouges du sang.
Repos	Veineux	68^{g}	3^{g}	7350000
Activité	Veineux	132	25,80	8760000
Activité	Veineux	103	93	9900000
»	Artériel	»	»	6300000

([1]) MOUSSU, *Nerf sécrétoire de la glande parotide* (*Soc. de Biol.* 1888).

» Ces deux expériences font ressortir trois faits :

» 1° L'augmentation du débit sanguin pendant l'état d'activité, et l'importance énorme de ce facteur dans le calcul de la dépense de la glande ;

» 2° La valeur considérable que peut atteindre le débit salivaire, par rapport au débit sanguin ;

» 3° L'augmentation considérable de la richesse du sang veineux en globules rouges pendant l'état d'activité, augmentation d'autant plus forte que le débit salivaire a une valeur plus considérable, par rapport à celle du débit sanguin.

» Il saute immédiatement aux yeux que cette augmentation globulaire peut expliquer la richesse en oxygène du sang veineux pendant l'état d'activité. Il apparaît aussi facilement que la sécrétion de la salive prive le sang d'un volume énorme d'eau par rapport à sa masse et le concentre. Ainsi donc, l'augmentation de la richesse en globules rouges du sang veineux et par suite sa teneur en oxygène qui s'y lie intimement ne sont que le résultat d'une concentration du sang due à la sécrétion salivaire qui prive le sang d'une partie de son eau.

» Il résulte de ces faits que deux facteurs importants doivent entrer en ligne dans le calcul de la dépense de la glande :

» 1° L'oxygène entrant dans la glande doit être calculé sur un volume de sang artériel égal au volume de sang veineux qui s'écoule par minute, augmenté du volume de salive sécrétée pendant le même temps.

» 2° L'oxygène sortant de la glande se calcule sur le volume du sang veineux écoulé par minute.

» Nous démontrerons dans une autre Note que l'application de cette manière de calculer donne une confirmation éclatante aux conclusions de M. Chauveau. »

M. A. **Grandidier** présente à l'Académie, au nom de l'auteur M. *Jules de Schokalsky*, le premier fascicule du premier grand Atlas de Géographie paru en Russie et s'exprime comme il suit :

« Cet Atlas a été commencé par feu le professeur Petri et est achevé par M. de Schokalsky, adjoint au Président de la Section de Géographie physique à la Société de Géographie russe. Les Cartes des pays étrangers sont copiées, avec des corrections et des additions, de celles de l'Atlas de Wagner et Debes à Leipzig, mais la Carte de la Russie à $\frac{1}{2000000}$ en 8 feuilles et les 11 autres Cartes particulières consacrées à cet Empire sont entièrement neuves. Ces Cartes sont les plus complètes qui aient encore paru, et beaucoup de documents encore manuscrits ont été utilisés pour leur rédaction.

» Ce premier fascicule contient : la mappemonde, la France, les États danubiens et la Grèce et 2 feuilles de la Russie d'Europe. »

M. D. **Lechaplain** adresse une « Note relative à la direction des aérostats ».

M. **Cardin** adresse une Note « Sur la formation des alcoolates cupro-alcalins ».

(Commissaires : MM. Troost, Moissan, Haller.)

La séance est levée à 4 heures et demie.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 23 novembre 1903.

(Suite.)

Grupo notable de manchas solares observadas el 5 *de octubre de* 1903. Observador : Francisco José Zamora. (Sociedad astronomica de Mexico : Circular num. 13.) Mexico, 1903; 1 feuille in-8°.

The electrolytic determination of manganese and its separation from zinc and iron, by Georges-Philipp Scholl. Easton, Pa., 1903; 1 fasc. in-8°.

The rapid precipitation of metals in the electrolytic way, by Franz Frederick Exner. Easton, Pa., 1903; 1 fasc. in-8°.

The reduction of nitric acid in metallic nitrates to ammonia by the electric current and the quantitative estimation of nitric acid, by William Hastings Easton. Philadelphie, 1903; 1 fasc. in-8°.

The prototyle as the basis of elemental individualty, by Noah E. Aronstam. (Extr. de *The medical age*, 25 juin 1901.) Détroit, Mich.; 1 fasc. in-8°.

The spermatogenesis of Oniscus asellus *Linn., with especial reference to the history of the chromatin*, by Louise Nichols. (Extr. de *The Proceedings of the american philosophical Society*, vol. XLI, n° 168.) 1 fasc. in-8°.

Cold Spring Harbor monographs : I. *Talorchestia Longicornis*, by Mabel E. Smallwood; II. *Collembola of Beach*, by C.-B. Davenport. Brooklyn, N. Y., 1903; 2 fasc. in-8°.

On the discharge of electricity from hot platinium, by Harold-A. Wilson. (*Phil. Trans.*, A, vol. CCII, 1903, p. 243-275.) Londres; 1 fasc. in-4°.

A method for the investigation of fossils by serial sections, by W.-J. Sollas. (*Phil. Trans.*, B, vol. CXCVI, 1903, p. 259-265.) Londres, 1 fasc. in-4°.

Die schweizerischen Molassekohlen westlich der Reuss, mit 3 Tafeln, von Dr Ernst Kissling. (*Beiträge zur Geologie der Schweiz.* Geotechnische Serie, Lief. II.) Berne, 1903; 1 fasc. in-4°.

Sveriges Geologiska Undersökning; série C*a*, n° 3; série C, nos 193, 194; série A*a*, nos 116, 118, 122; série Ac, n° 7. (Textes et Cartes.) Stockholm, 1902-1903; 1 fasc. in-4°, 6 fasc. in-8° et 4 feuilles de cartes en couleur in-f°.

L'État indépendant du Congo. Documents sur le pays et les habitants. (Annexe aux *Annales du Musée du Congo. Ethnographie et Anthropologie;* série IV, fasc. 1 et 2.) Bruxelles, 1903; 2 fasc. in-f°.

Subject list of works on the mineral industries and allied sciences in the Library of the Patent Office. (Patent Office Library series: n° 13. Bibliographical series: n° 10.) Londres, 1903; 1 vol. in-18.

Almanaque nautico para el ano 1905, calculado de orden de la superioridad en el Instituto y Observatorio de Marina de San Fernando. San Fernando, 1903; 1 vol. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 30 novembre 1903.)

Note de MM. *H. Baubigny* et *P. Rivals*, Séparation de l'iode dans les sels halogénés alcalins d'avec le chlore et le brome, etc. :

Page 928, ligne 16, *au lieu de* SO^4H^2Ag, *lisez* SO^4H^2.

Note de M. *Guilliermond,* Contribution à l'étude cytologique des Ascomycètes :

Page 939, lignes 7 et 16, *au lieu de* Peziza Cortinus, *lisez* Peziza Catinus.